

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
(МИНОБР НАУКИ)**

---

**Федеральное государственное автономное  
Образовательное учреждение высшего образования  
«Санкт–Петербургский политехнический университет Петра Великого»  
(ФГАОУ ВО СПбПУ)**

---

*В.Д. Андреева, И.И. Горшков*

# **ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ МАТЕРИАЛОВ**

*Учебное пособие*

**Санкт-Петербург  
2016**

УДК 548. 73. 187 (075.8)  
ББК

**Электронная микроскопия материалов: Учебное пособие /**  
В.Д. Андреева, И.И. Горшков. — СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2016. —  
139 с.

Табл. 6. Ил. 126. Библиогр.: 16 назв

Рассмотрены принципы действия и работа просвечивающих, растровых и сканирующих зондовых электронных микроскопов, функции и устройства отдельных узлов., Изложены практические основы вакуумной техники. Рассмотрен ряд вопросов, связанных с анализом процессов, происходящих при взаимодействии электронных лучей с веществом. Описаны методы зондового анализа материалов.

Приводятся основные методы подготовки образцов для исследования. Проанализированы виды формирования изображения и способы повышения контраста в разных методах электронной микроскопии.

Учебное пособие рекомендовано студентам обучающимся по направлению подготовки 150400.62 - бакалавриат (Б1.В.ОД.6 - вариативная часть) при изучении курса «Рентгенография и электронная микроскопия». Пособие может быть также полезно студентам и аспирантам других направлений подготовки, интересующимся методами исследования структуры и влиянием ее на свойства материалов.

© Андреева В.Д., Горшков И.И. 2016

© Санкт-Петербургский государственный  
политехнический университет, 2016

ISBN

## ВВЕДЕНИЕ

Интенсивное развитие науки и техники, появление и использование новых материалов вызывает необходимость усовершенствования методов их исследования.

Наряду с широким применением в материаловедении оптической микроскопии и рентгеноструктурных методов анализа, незаменимую роль в исследовании тонкой структуры материалов, неоднородностей составов и дефектов их строения имеют электронные микроскопы.

Электронный микроскоп позволяет различить детали и элементы структуры, слишком мелкие, чтобы их мог разрешить световой (оптический) микроскоп. Электронные лучи специальными электронными линзами могут быть сфокусированы в пучок размером до 0,1-0,5 нм, что позволяет различать элементы структуры на атомном уровне разрешения или на уровне разрешения элементарной ячейки. Получаемая при этом информация дополняет ту, которую дает рентгенографический анализ объемных образцов, так как ЭМ дает возможность непосредственно видеть во всех деталях дислокации, дефекты упаковки и границы зерен. Кроме того, в ЭМ можно снимать электронограммы и наблюдать картины дифракции от выделенных участков образца. Электронная микроскопия высокого разрешения находит также широкое применение для исследования микроструктуры очень мелких кристаллов, от которых нельзя получить картину рентгеновской дифракции.

Высокая глубина резкости получаемого электронного изображения дает возможность изучать поверхности с сильно развитым рельефом, например изломы. Регистрируя рентгеновское излучение, испускаемое образцом, можно в дополнение к данным о рельефе получать информацию о химическом составе образца в поверхностном слое глубиной до 0,001 мм, а измеряя величину энергии, потерянной электронами при рассеянии, и связанной с возбуждением рентгеновского излучения или с выбиванием вторичных электронов из образца, позволяет судить о химических свойствах вещества в области, через которую проходит электронный пучок.

Увеличение электронного микроскопа может достигать  $10^6$  крат.

Настоящее учебное пособие рекомендовано студентам обучающимся по направлению подготовки 150400.62 бакалавриат (Б1.В.ОД.6 - вариативная часть) при изучении курса «Рентгенография и электронная микроскопия». Пособие может быть также полезно студентам и аспирантам других направлений подготовки, интересующимся методами исследования структуры и влиянием ее на свойства материалов.

# 1. ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

## 1.1. ПРИНЦИПЫ ЭЛЕКТРОННОЙ ОПТИКИ

Электронный микроскоп – прибор, который позволяет получать сильно увеличенное изображение объектов, используя для их освещения электроны.

Электроны способны проникать сквозь тонкие слои материалов, отражаться и рассеиваться материалами. Так как электронами можно управлять с помощью электрических и магнитных полей, то электронная оптика позволяет заранее рассчитывать такие системы формирования этих полей, которые способны фокусировать потоки электронов, управлять электронными лучами и совершать другие необходимые действия.

Для регистрации электронного изображения имеются люминесцентные экраны, которые светятся при попадании электронов на их поверхность; при попадании электронов на фотопластинку происходит фотолитическое почернение. Существуют и другие способы регистрации электронов.

Эти свойства электронов и их взаимодействия с полями и исследуемым веществом лежат в основе электронной микроскопии.

Электронный микроскоп (ЭМ) дает возможность видеть детали, слишком мелкие, чтобы их мог разрешить световой (оптический) микроскоп. ЭМ – один из важнейших приборов для фундаментальных научных исследований строения вещества, особенно в таких областях науки, как биология, физика твердого тела и материаловедение.

Какого же типа объекты могут быть исследованы с помощью электронного микроскопа? Так же, как и в случае оптического микроскопа, объекты:

во-первых, могут быть «самосветящимися», т. е. служить источником электронов. Это, например, накаливаемый катод или освещаемый фотоэлектронный катод.

Во-вторых, могут быть использованы объекты, «прозрачные» для электронов, обладающих определенной скоростью. Иными словами, при работе на просвет объекты должны быть достаточно тонкими, а электроны достаточно быстрыми, чтобы они проходили сквозь объекты и поступали в систему электронных линз.

Кроме того, путем использования отраженных электронных лучей могут быть изучены поверхности массивных объектов (в основном металлов и металлизированных образцов). Такой способ наблюдения аналогичен методам отражательной оптической микроскопии.

По характеру исследования объектов электронные микроскопы разделяют на растровые, просвечивающие, отражательные, эмиссионные, теневые и зеркальные.

## 1.2. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭЛЕКТРОНА С ВЕЩЕСТВОМ И МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Основной характеристикой электронов, которая определяет характер взаимодействия их с веществом, является скорость электронов, или их кинетическая энергия.

Когерентное (упругое) рассеяние электронов с энергией порядка сотен электрон-вольт (метод дифракции медленных электронов) позволяет исследовать атомно-кристаллическую структуру поверхностного слоя твердых тел.

Дифракция упруго рассеянных электронов с энергией порядка десятков и сотен электрон-вольт (метод дифракции быстрых электронов) используется для анализа трехмерной атомно-кристаллической структуры.

В основе метода просвечивающей электронной микроскопии лежат упругое рассеяние и дифракция быстрых электронов.

По спектру возбуждаемого быстрыми электронами характеристического рентгеновского излучения можно определить химический состав объекта – рентгеноспектральный и микро-рентгеноспектральный анализы.

Метод Оже-спектроскопии использует спектры вторичных электронов

При помощи электронной микроскопии возможно изучение тонкой (почти на атомарном уровне) блочной структуры, дефектов кристаллического строения: дислокаций, дефектов упаковки, скопления вакансий. Возможно наблюдение движения дислокаций, их взаимодействия, непосредственное наблюдение процессов фазовых превращений.

С помощью методов микроэлектроннографии – определение межплоскостных расстояний, определение ориентировки зерен и блоков, углов разориентации на границах, определение векторов Бюргерса дислокаций, определение природы фаз.

В качестве средства получения информации во всех этих и ряда других методах используются электронные лучи – поток электронов с длиной волны  $\lambda=0,03-0,05 \text{ \AA}$ . Разрешающая способность зависит от длины волны и освещаемой среды. Известна формула для определения разрешающей способности оптических приборов:

$$d = \frac{0,5\lambda}{n \sin \alpha}$$

где  $n$  – показатель преломления среды,  $\alpha$  – апертурный угол, равный половине расхождения пучка лучей, образующих изображение. Аналитически, подставляя значения  $\lambda$  и  $\sin \alpha$ , можно получить величину  $d$  около  $0,1 \text{ \AA}$ . Реально же получаемая разрешающая способность составляет около  $1 \text{ \AA}$ , т.е. в районе значений межплоскостных расстояний во многих материалах.

Сопоставление величин амплитуд атомного рассеяния электронов и рентгеновских лучей для одинаковых значений волновой функции  $\sin \Theta / \lambda$  показало, что для электронов она на три-четыре порядка выше. При этом относительное значение атомной амплитуды для легких атомов возрастает по сравнению с тяжелыми. Методы электронной микроскопии решают, в принципе, те же задачи, что и методы рентгеноструктурного анализа, но имеется ряд характерных отличий.

Возможность создания электронных микроскопов обусловлена тем, что электроны являются заряженными частицами и поэтому на них можно воздействовать электрическими и магнитными полями, т.е. фокусировать их. Фокусировка осуществляется с помощью электро-магнитных линз.

### 1.3. ЭЛЕКТРОННО-ОПТИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕКТРОННЫХ МИКРОСКОПОВ

**Электромагнитная линза** (рис. 1.1) представляет собой соленоид, т.е. катушку (1) с весьма большим (20-30 тыс.) количеством витков, заключенную в оболочку (2) из материала с высокой магнитной проницаемостью (например Ni-Co-сплав), и имеющую воздушный зазор внутри, где и создается сильное неоднородное магнитное поле. Через катушку пропускается ток, сила тока определяет напряженность магнитного поля в этой катушке.

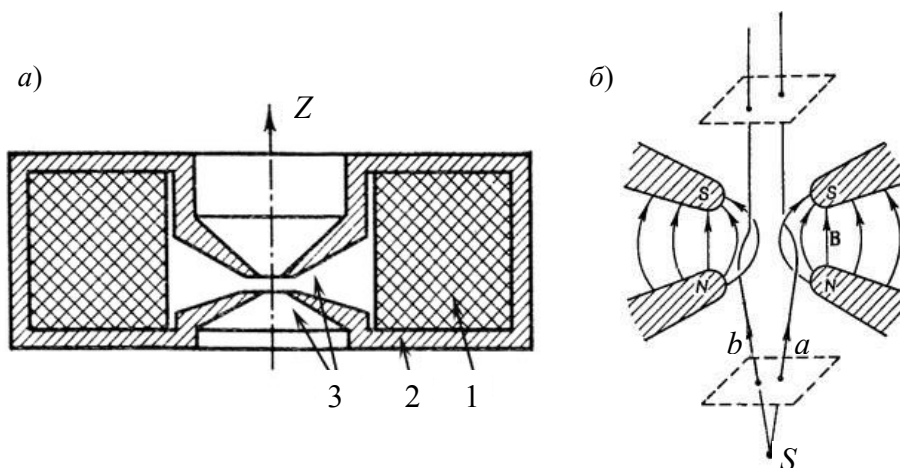


Рис. 1.1. Магнитная линза с полюсными наконечниками (а); схема движения электронов в электро-магнитной линзе с полюсным наконечником (б);  
1 - катушка возбуждения; 2 - панцирь; 3 – наконечники; а и б – электроны

Поскольку оптическая сила линзы, т.е. способность фокусировать электроны, зависит от напряженности магнитного поля вблизи оси, для ее увеличения желательно сконцентрировать магнитное поле в минимально возможном объеме. Поэтому в Ni-Co-корпусе линзы в ее внутренней части оставляется узкий зазор – полюсный наконечник (3). Форма наконечника определяет конфигурацию магнитного поля, напряженность которого возрастает во столько раз, во сколько площадь сечения сердечника в этом месте меньше максимальной площади сечения. В электронных микроскопах все линзы с полюсными наконечниками.

При движении электронов в магнитном поле их траектории изменяются (рис. 1.1.). Степень отклонения электронов определяется напряженностью магнитного поля, которая, как известно, зависит в соленоиде от тока и числа витков. Магнитное поле однородно лишь в небольшой части линзы (вблизи оптической оси). Электроны, летящие по оси линзы, не отклоняются; чем дальше они от оси линзы, тем больше отклонение.

При этом характер движения электронов в такой линзе достаточно сложный. Так как у электрона имеются компонента скорости, перпендикулярная магнитным силовым линиям и компонента параллельная силовым линиям, то он двигается в соленоиде по геликоидальной траектории (по спирали).

Все они фокусируются в одной точке, расстояние до которой определяет фокусное расстояние  $f$ .

Увеличение линзы обратно пропорционально фокусному расстоянию. Фокус же зависит от тока в ней. Чем больше ток, тем меньше фокус, тем больше увеличение линзы.

Основные характеристики таких электронных линз количественно очень похожи на характеристики стеклянных тонких линз, только величины фокусных расстояний определяются не коэффициентом преломления, а скоростью электронов  $V$  и напряженностью магнитного поля  $H$ :

$$f \sim V/H^2,$$

где  $f$  – фокусное расстояние.

Существуют три основных вида ЭМ. В 1930-х годах был изобретен обычный просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ), в 1950-х годах – растровый (сканирующий) электронный микроскоп (РЭМ), а в 1980-х годах – растровый туннельный микроскоп (РТМ). Эти три вида микроскопов дополняют друг друга в исследованиях структур и материалов разных типов.

Наиболее информативной является просвечивающая электронная микроскопия. Современный просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ) представляет собой достаточно сложный электро-вакуумный прибор. Принцип действия его весьма схож с работой обычного оптического микроскопа, где изображение создается первой линзой – объективом, затем дополнительно увеличивается второй линзой – окуляром. При этом разрешающая способность определяется только объективом. Фокусировка осуществляется магнитными полями специальных электромагнитных линз.

## **2. ПРОСВЕЧИВАЮЩАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ**

### **2.1. УСТРОЙСТВО ПРОСВЕЧИВАЮЩЕГО ЭЛЕКТРОННОГО МИКРОСКОПА (ПЭМ)**

Основная задача ПЭМ в области материаловедения – анализ дефектов кристаллической структуры методом дифракционного контраста и объяснение структурных особенностей дифракцией электронов.

Принцип действия просвечивающего электронного микроскопа практически аналогичен принципу действия оптического микроскопа, только в первом используются магнитные линзы вместо стеклянных и электроны вместо фотонов. Пучок электронов, испускаемый электронной пушкой, фокусируется с помощью конденсорной линзы в маленькое пятно  $\approx 2-3$  мкм в диаметре на образце и после прохождения через образец фокусируется с помощью объективной линзы для получения проекции увеличенного изображения образца на специальном экране или детекторе.

ПЭМ может быть использована для анализа любого твердого тела, так как из него всегда можно изготовить образец, прозрачный для электронного луча. Однако, ПЭМ вследствие сложного приборного оснащения, относительно трудоемкой пробоподготовке и продолжительного процесса исследования, может быть отнесена к дорогим методам исследования, который следует использовать преимущественно для разработки новых материалов и для анализа особых случаев появления брака.

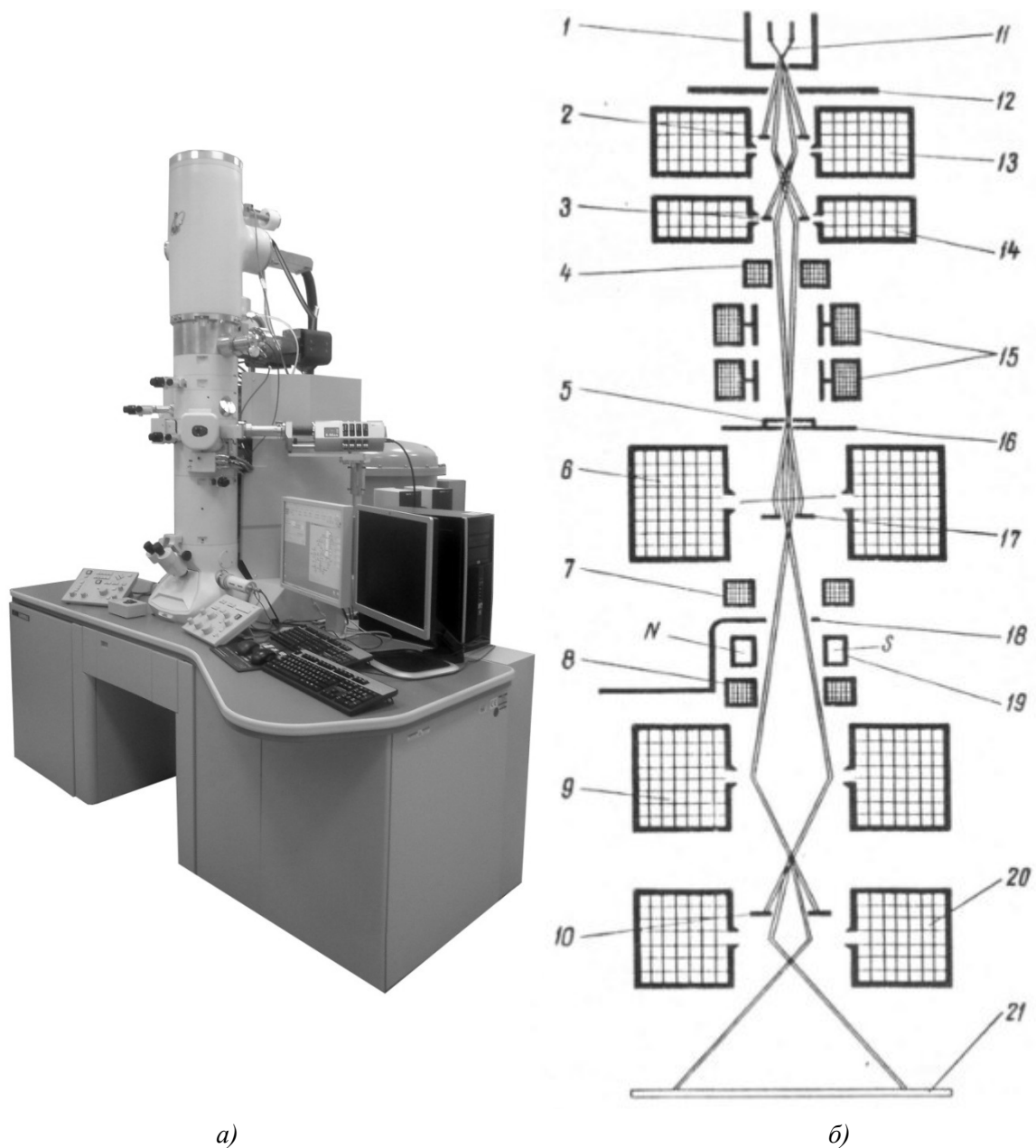


Рис. 2.1. Внешний вид просвечивающего электронного микроскопа JEM-2100F (а) и его оптическая схема (б):

1 - фокусирующий электрод; 2 - диафрагма первого конденсора; 3 - диафрагма второго конденсора; 4 - стигматор второго конденсора; 5 - объект; 6 - объективная линза; 7 - стигматор объективной линзы; 8 - стигматор промежуточной линзы; 9 - промежуточная линза; 10 - диафрагма поля зрения; 11 - катод; 12 - анод; 13 - первый конденсор; 14 - второй конденсор; 15 - призмы для юстировки осветителя; 16 - столик объектов; 17 - апертурная диафрагма; 18 - селекторная диафрагма; 19 - механизм юстировки объектива; 20 - проекционная линза; 21 - экран

Вид и общая схема ПЭМ показана на рис. 2.1. Все узлы микроскопа соединены друг с другом, образуя так называемую колонну микроскопа, внутри которой поддерживается



давление  $10^{-5}$ - $10^{-7}$  мм рт.ст. Система линз служит не только для формирования пучка, но и для формирования изображения.

### 2.1.1. Электронная пушка

Источником электронов является электронная пушка (рис. 2.2), трехэлектродное устройство, основным элементом которого служит катод – тонкая вольфрамовая нить (1), нагреваемый ток до 2000-2500 °С и являющийся источником термоэмиссионных электронов.

Электроны в вакууме за счет высокой разности потенциалов от 50 до 200 кВ разгоняются к аноду (2), приобретая определенную энергию. Попадая в отверстие в аноде, далее они летят по инерции.

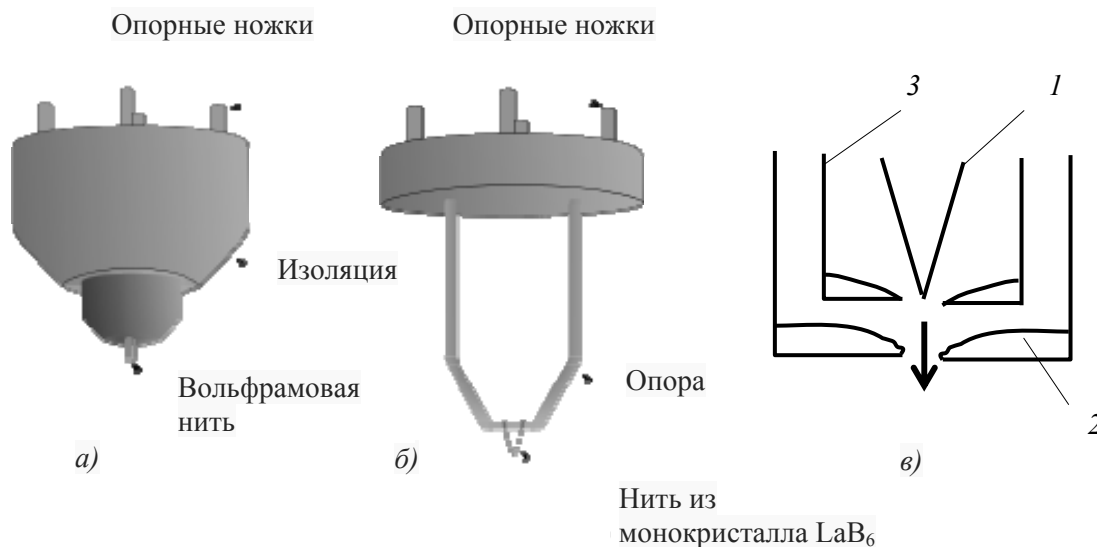


Рис. 2.2. Виды катодов электронных пушек ПЭМ (а, б) и принципиальная схема устройства электронной пушки (в)

Для создания более интенсивного электронного пучка и уменьшения паразитного рентгеновского излучения используется фокусирующий электрод (цилиндр Венельта) (3), который фактически является электростатической линзой. На него подается определенное отрицательное напряжение, которое регулирует интенсивность пучка и фокусирует его.

В современных микроскопах высокого разрешения для уменьшения aberrаций используют более сложные катоды. Альтернативой для катода из вольфрама (рис. 2.2.а) является применение материалов с более низкой работой выхода электронов, например кристалл гексаборида лантана LaB<sub>6</sub> в виде хорошо заостренного стержня длиной около 2 мм (рис. 2.2.б). Его нагревают несколько меньше, чем вольфрам. Однако, при взаимодействии с остаточным кислородом LaB<sub>6</sub> «отравляется». Поэтому для его работы необходим вакуум лучше, чем  $10^{-8}$  мм рт.ст.. Кроме того он достаточно дорогой, однако срок службы его существенно дольше.

Используют также вольфрамовые катоды с острием, покрытым оксидом циркония ZrO<sub>2</sub>. Такой катод требует вакуум до  $10^{-10}$  мм рт.ст. и выше, так как также подвержен «отравлению» кислородом. Применение таких катодов позволяет увеличить эмиссию

электронов до 10 раз. Для его работы используют дополнительный «вытягивающий» электрод, на который подают положительный заряд.

Более узкий и мощный электронный пучок может дать катод с полевой эмиссией. В этом случае фокусирующий электрод заменяют «вытягивающим» электродом с положительным потенциалом на нем. Острие делают из заостренной вольфрамовой проволоки, вакуум должен составлять не менее  $10^{-7}$  мм рт.ст.

### 2.1.2. Линзовая система осветителя

Конденсорные линзы входят в состав осветительной системы (13, 14 на рис. 2.1.б.). Они формируют пучок с малой расходимостью и диаметром, соизмеримым с размерами исследуемой области (несколько мкм). Конденсоры располагаются до объекта и на увеличение не оказывают влияния. Ими регулируется яркость изображения, наряду с накалом катода и потенциалом на фокусирующем электроде.

**Объективная линза** (6 на рис. 2.1.б.) определяет резкость изображения. Фокусирование достигается изменением силы тока объективной линзы (фокусное расстояние порядка 2 мм). Объектом для нее является исследуемый объект. Обеспечивает большие увеличения. Формирует *первое* увеличенное изображение (рис. 2.3).

### 2.1.3. Промежуточные и проекционные линзы

Промежуточные и проекционные линзы могут использоваться вместе и отдельно. Уменьшают сферические aberrации.

Основная регулировка изображения осуществляется изменением тока в промежуточной линзе (рис. 2.1.б.9). Формирует *второе* увеличенное изображение (рис. 2.3). Вблизи ее фокуса находится проекционная линза (рис. 2.1.б.20). Объектом для нее является второе увеличенное изображение. Проектор дает большое увеличение, формирует *окончательное* изображение объекта.

Изображение формируется на флюоресцирующем экране (рис. 2.1.б.21), яркость свечения которого в различных участках определяется количеством попавших на него электронов или на экране монитора, если вместо экрана используется цифровая матрица. Интенсивность же электронного пучка определяется рассеянием и поглощением на различных участках образца за счет различий в толщине и природе вещества.

Общее увеличение микроскопа определяется произведением собственных увеличений линз, участвующих в формировании изображения:

объективная  $\times 100$ ; промежуточная – от  $\times 1$  до  $\times 100$ ; проекционная  $\times 100$ .

$$M_{\text{общ.}} = M_{\text{об.}} \times M_{\text{пром.}} \times M_{\text{проек.}}$$

Итого:  $100 \times (1-100) \times 100$ , может достигать до  $\times 1000\ 000$ .

Реально увеличение определяется с помощью специальных устройств, в основе которых лежит измерение тока в промежуточной линзе при фиксированных токах в объективной и проекционной линзах.

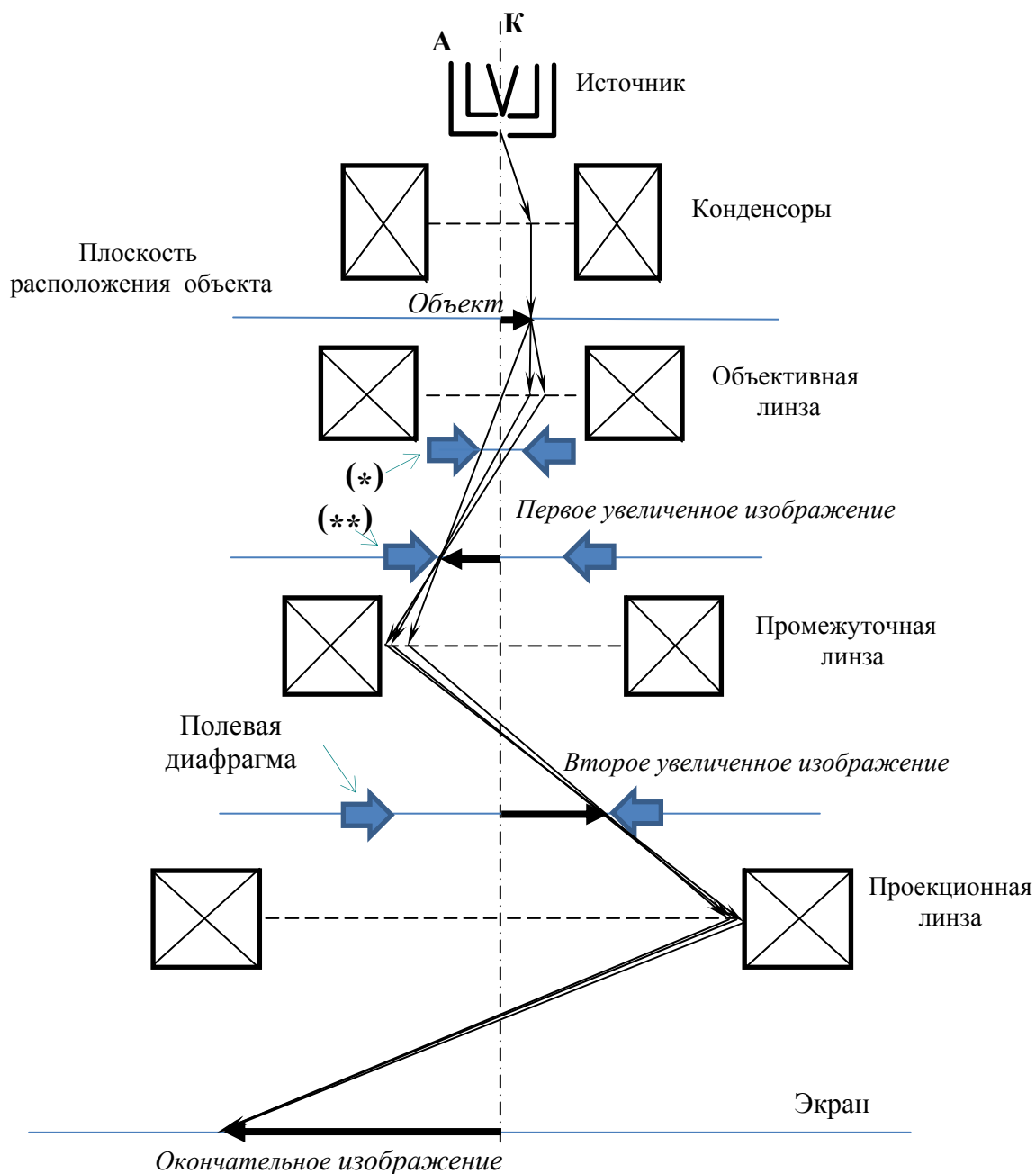


Рис. 2.3. Диафрагмы ограничительного назначения:  
 (\*) – в задней фокальной плоскости объективной линзы – апертурная диафрагма.  
 (\*\*) – в плоскости первого увеличенного изображения – селективная диафрагма.

#### 2.1.4. Держатели образцов

В зависимости от типа полюсного наконечника возможны 2 способа загрузки образцов в объективную линзу. При использовании наконечников, изображенных на рис. 1.1.a используются устройства, изображенные на рис. 2.4.a.

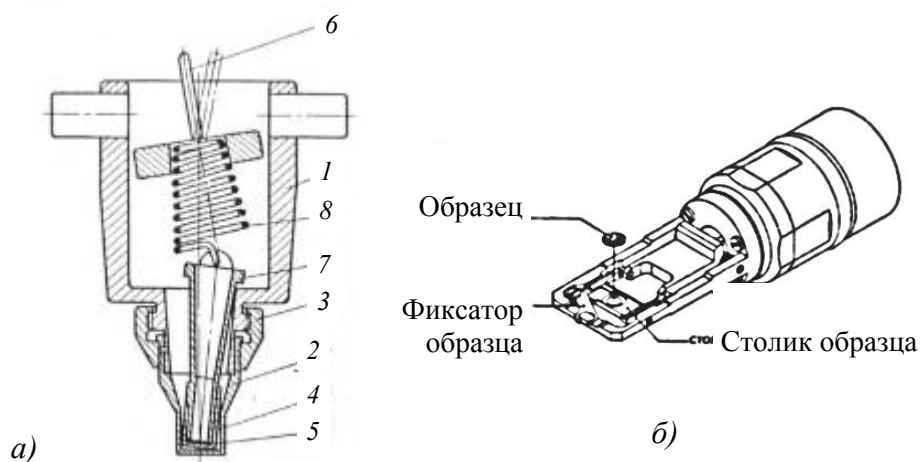


Рис. 2.4. Держатели образцов: *а* – для фиксированного крепления образца (крепление сверху); *б* – для бокового введения образца в вакуумную колонну

Патрон для стереосъемки состоит из корпуса *1* и конической втулки *2*, в нижней части которой устанавливается сеточка с объектом *5*.

Образец (объект) обычно помещают в специальный объектодержатель на тонкой металлической сетке диаметром 2–3 мм (рис. 2.5). Объектодержатель перемещается системой рычагов *6* и *7* в двух взаимоперпендикулярных направлениях, наклоняется механизмом *8* в разные стороны, что особенно важно при исследовании среза тканей либо таких дефектов кристаллической решетки, как дислокации и включения.

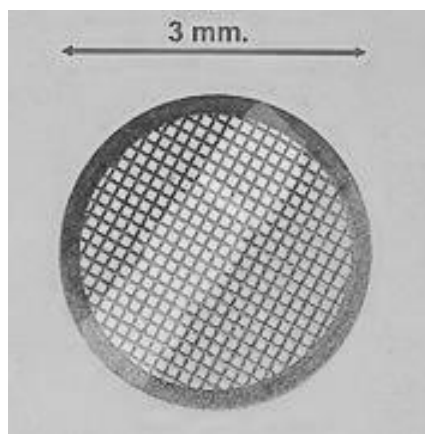


Рис. 2.5. Сетка для объекта исследования

Для закрепления объектной сеточки во втулке служит колпачок *4*, который одевается на втулку и прижимает объектную сеточку. На колпачке снизу находятся две призмы *3*, входящие в прорезь колпачка для фиксации от проворотов.

При введении образца в колонну микроскопа сбоку, применяют стереопатроны, показанные на рис. 2.4.б.

Загрузка патрона в колонну микроскопа осуществляется через шлюзовую камеру, герметичность которой обеспечивается уплотнительным кольцом.

Держатели образца приспособлены для фиксации сеток стандартных размеров (рис. 2.5), на которые помещаются образцы. Стандартный ПЭМ-образец представляет собой тонкий диск диаметром 3 мм. Для электронной микроскопии высокого разрешения и для работы в режиме электронной дифракции необходимо точно отрегулировать ориентацию образца.

## 2.2. ДЕФЕКТЫ ИЗОБРАЖЕНИЯ

В электронно-оптической системе так же, как и в стеклянной оптике, могут быть дефекты изображения.

Элементом электронной оптики присущи дефекты, которые снижают и ограничивают разрешающую способность изображения (до 2-3 Å). Причины возникновения дефектов в электронно-оптических системах:

### 2.2.1. Аберрации

#### Сферическая

Лучи с различным отклонением от оптической оси испытывают различную степень преломления, вследствие чего задний фокус размывается (рис. 2.6, а). Это приводит к нечеткости, размытости изображения.

Способы борьбы:

А) можно перед линзой использовать ограничительные диафрагмы, убирающие часть лучей с большим преломлением;

Б) снижать апертуру;

В) использовать совместно промежуточную и проекционную линзы.

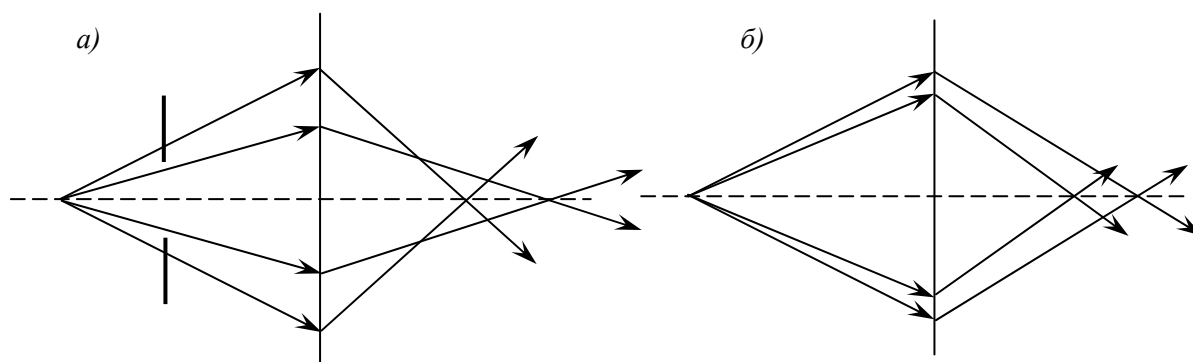


Рис. 2.6. Сферическая (а) и хроматическая (б) аберрации

#### Хроматическая

Возникает в случае освещения объекта немонахроматическим светом. Излучения с различной энергией (длиной волны) испытывают различное преломление (рис. 2.6, б).

Постоянство длины волны обеспечивается постоянством ускоряющего напряжения в электронной пушке. Поэтому необходима ее высокая стабилизация, по крайней мере, в пределах времени регистрации изображения, а это секунды. Колебания ускоряющего напряжения допускаются в пределах нескольких вольт (приблизительно 0,01% от величины ускоряющего напряжения).

Хроматическая аберрация также снижает предел разрешающей способности до 2-3 Å.

### 2.2.2. Дисторсия

Возникает, когда отдельные точки объекта, располагающиеся на разных расстояниях от оптической оси, имеют разное увеличение. В случае, когда увеличение уменьшается с увеличением расстояния от оптической оси, дисторсия называется бочковидной, в противоположном случае – подушковидной (рис. 2.7).

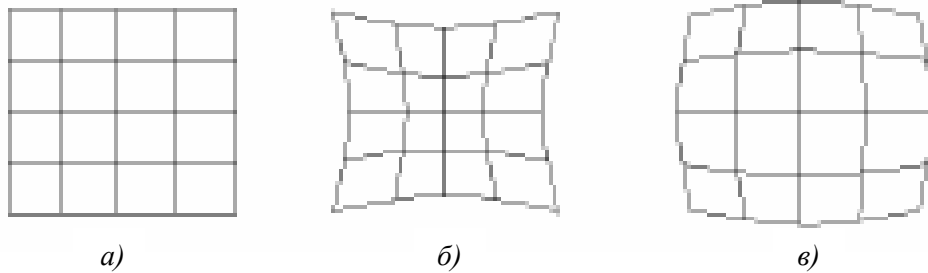


Рис. 2.7. Схема, иллюстрирующая отсутствие aberrаций (а), подушкообразную дисторсию (б), бочковидную дисторсию (в)

### 2.2.3. Астигматизм

Проявляется в том, что внеосевые лучи сходятся не в точке задней фокальной плоскости линзы, а в два взаимно перпендикулярных отрезка (×) (рис. 2.8). При этом любая точка, расположенная на оси, изображается не в виде точки, расположенной на оси, а в виде эллипса, что приводит к уменьшению плотности тока и потере яркости изображения. Это связано с осевой асимметрией поля линзы из-за дефектов изготовления наконечников – механических, металлургических (т.к. линзы коротковолновые, нужно следить при их изготовлении за наконечником с точностью до 0,1 мкм)

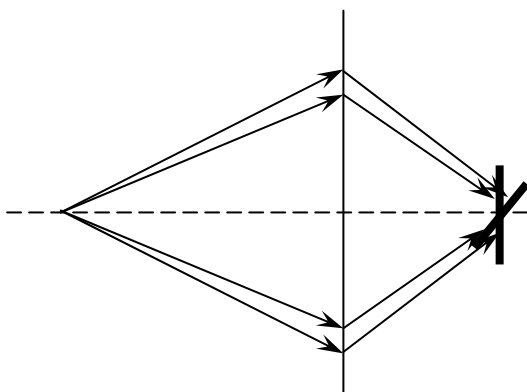


Рис. 2.8. Явление астигматизма в электромагнитной линзе

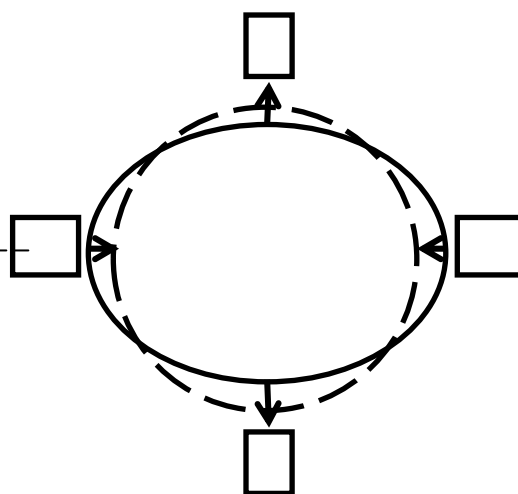


Рис. 2.9. Схема исправления дефекта изображения стигматорами

Дефект может быть вызван загрязнением наконечника вследствие образования углеродных отложений за счет разложения электронным пучком паров масла, попадающих в объем из диффузионных насосов. Для уменьшения этих отложений используются ловушки с жидким азотом, с помощью которых вымораживаются эти пары.

Астигматизм ограничивает разрешающую способность в пределах  $4 \text{ \AA}$ .

Дефект проявляется в несимметричности пучка электронов – сечение его представляет собой овал.

Исправляют асимметрию поля стигматорами – многополюсными системами, которые распределяют потенциал, выравнивают поле, исправляют дефекты асимметрии. Вокруг пучка располагают от 4 до 8 миниатюрных электромагнитов (катушек), направление и величина тока в которых подбирается таким образом, чтобы в местах расширения пучка он сжимался, а в местах сужения – растягивался (рис. 2.9).

### 2.3. ВАКУУМНАЯ СИСТЕМА ЭЛЕКТРОННОГО МИКРОСКОПА

Для работы микроскопа необходимо обеспечить высокий вакуум – до  $10^{-5}$  мм рт.ст.

Это достигается специальной вакуумной системой, включающей форвакуумный и диффузионный насосы и систему электромагнитных клапанов.

**Форвакуумный насос** дает вакуум  $10^{-1}$ - $10^{-3}$  мм рт.ст.

Процесс откачки в форвакуумных (пластинчато-роторных) насосах основан на механическом всасывании и выталкивании газа вследствие периодического изменения объема рабочей камеры, образуемого цилиндром, крышками и движущимися частями насоса – ротором и пластинами. В цилиндре 3 (рис. 2.10) вращается в направлении, указанном стрелкой, эксцентрично установленный ротор 4. В прорези ротора помещены пластины 5, которые пружинами 6 прижимаются к поверхности цилиндра 3. При вращении ротора пластины скользят по поверхности цилиндра. Полость, образованная цилиндром, ротором и торцовыми крышками, делится пластиной на полости *A* и *B*. При вращении ротора объем

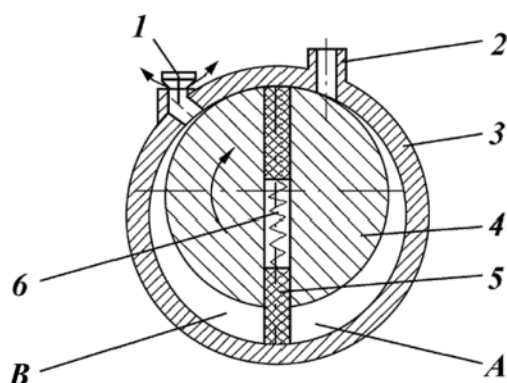


Рис. 1. Схема насоса 2НВР-5ДМ.

Рис. 2.10. Схема форвакуумного насоса:

1 – клапан выхлопной; 2 – патрубок входной;  
3 – цилиндр; 4 – ротор; 5 – пластина; 6 – пружина

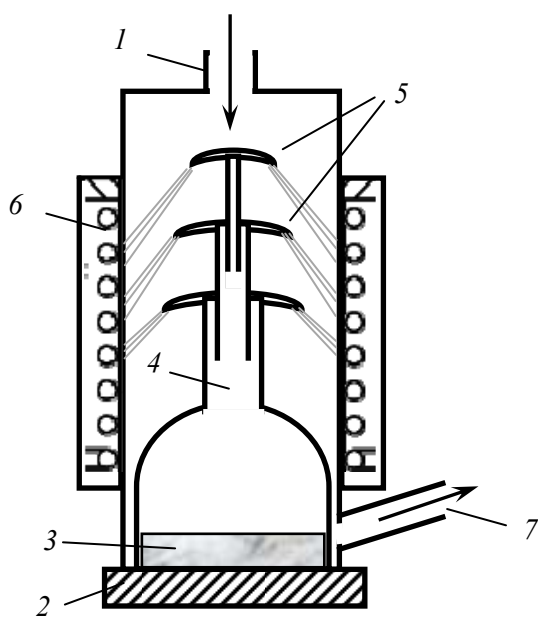
полости *A* периодически увеличивается и в нее поступает газ из откачиваемой системы. Объем полости *B* периодически уменьшается, в ней происходит сжатие газа, сжатый газ выбрасывается через клапан *I*.

Высокий вакуум от  $10^{-4}$  до  $10^{-5}$  мм рт.ст. создается **диффузионным насосом**.

Принцип действия такого насоса основан на поглощении парами рабочей жидкости (масла) молекул воздуха, т.е. на явлении диффузии.

Упрощенная схема диффузионного насоса представлена на рис. 2.11. Это вертикальная цилиндрическая труба, открытым верхним концом *I* соединенная с откачиваемым объемом.

В нижней части электроплитка нагревает в кипятыльнике *2* рабочую жидкость *3* (масло), которая при этом испаряется. Пары масла поднимаются по трубке *4* вверх, где через



кольцевые сопла *5* выходят под углом к стенкам корпуса со скоростью, превышающей скорость звука, в виде кольцевой струи. На стенках, охлаждаемых снаружи змеевиком *6* с холодной водой, они конденсируются, и образовавшаяся жидкость стекает по стенке обратно в кипятыльник, где он вновь испаряется, т.е. в насосе обеспечивается непрерывная циркуляция рабочей жидкости. Молекулы газа из откачиваемого объема, попадают в струю пара *7* и увлекаются ею вниз, где они удаляются вспомогательным форвакуумным насосом, присоединенным к выходному патрубку диффузионного. Вероятность же случайного прохождения молекул газа через струю пара снизу вверх весьма мала.

Рис. 2.11. Схема диффузионного насоса

Для снижения требований к предельному вакууму вспомогательного насоса диффузионные насосы делают многоступенчатыми. Несколько кольцевых сопел располагают на разной высоте и рассчитывают их так, чтобы предельно допустимое давление после самого нижнего сопла было достаточно высоким без уменьшения количества газа, проходящего через струю первого сопла.

## 2.4. МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ ВАКУУМА

### *А) Термопарный метод*

Термопарный вакуумметр предназначен для измерения давлений в диапазоне от  $10^{-1}$  до  $10^{-7}$  мм рт.ст.

Конструктивно манометрический преобразователь представляет собой баллон, внутри которого натянута нить накала (нагреватель) и находится термопара (обычно хромель-копель), контактирующая с этой нитью (рис. 2.12). Для нагрева нити через нее пропускают электрический ток.



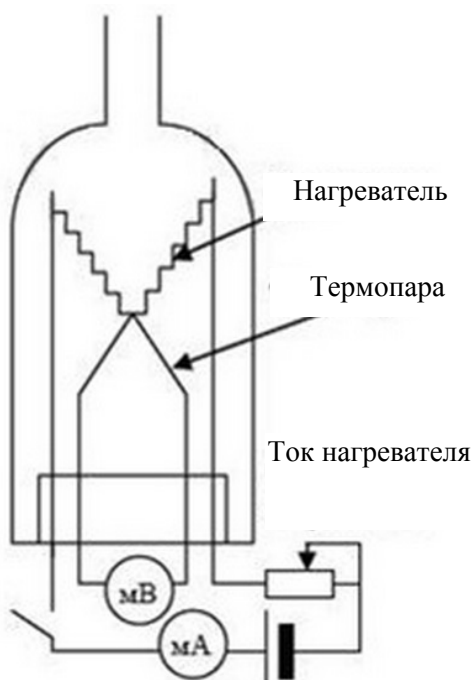


Рис. 2.12. Термопарный вакуумметр

Принцип действия основан на зависимости теплопередачи газа от его давления. В области давлений, при которых средняя длина свободного пробега молекул газа меньше поперечных размеров баллона вакуумметра, теплопроводность газа прямо пропорциональна давлению, а температура нити накала обратно пропорциональна давлению газа из-за охлаждающего действия газа на нить.

Термопарный вакуумметр — прибор косвенного действия о величине давления судят по температуре нити накала, помещенной в газ. Обычно используют градуировочные кривые, связывающие давление газа с термоЭДС и электрическим режимом нити накала

### ***В) Ионизационный метод***

Ионизационные вакуумметры используются для измерения вакуума от  $10^{-6}$  до 1 мм рт. ст. Преобразователь ионизационного вакуумметра представляет собой обычную трехэлектродную лампу, баллон которой (рис. 2.13) соединен с эвакуируемым объемом. Вольфрамовая нить (катод) накаляется и создает поток отрицательно заряженных электронов. Нить окружена спиральной проволокой (анодной сеткой), создающей электрическое поле, которое ускоряет электроны. При этом происходит ионизация молекул газа электронами. Коллектор имеет отрицательный потенциал и собирает образующиеся в газе положительные ионы. Ионный ток в цепи коллектора служит мерой давления газа.

Чем лучше вакуум, тем меньше ток.

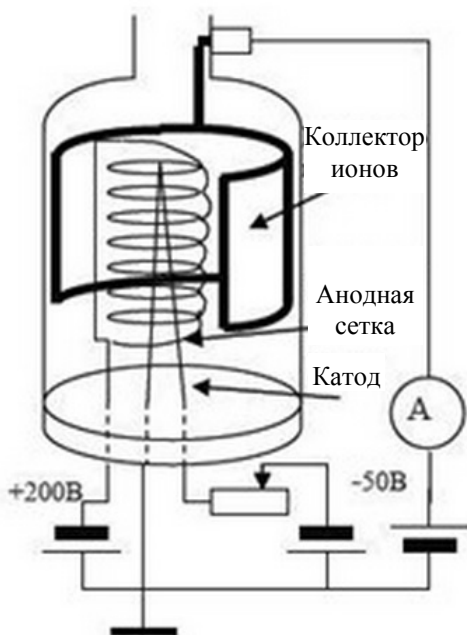


Рис. 2.13. Ионизационный вакуумметр

## 2.5. ФОРМИРОВАНИЕ ИЗОБРАЖЕНИЯ В ПРОСВЕЧИВАЮЩЕМ ЭЛЕКТРОННОМ МИКРОСКОПЕ

### 2.5.1. Изображение

Образование изображения в просвечивающем электронном микроскопе связано, главным образом, с различной степенью рассеяния электронов различными участками исследуемого образца и, в меньшей мере, с различием в поглощении электронов этими участками. В зависимости от степени рассеяния электронов участками образца, через так называемую апертурную диафрагму<sup>1</sup>, помещенную в объективной линзе вблизи исследуемого объекта, проходит большее или меньшее число электронов (диафрагма пропускает лишь те электроны, углы рассеяния которых не очень велики). Контрастность получаемого изображения определяется отношением числа прошедших через диафрагму электронов к общему числу электронов, рассеянных данным микроучастком образца.

Для объективной линзы (увеличение 30–40 крат), величина фокусного расстояния  $f \approx 2,5$  мм, отверстие в наконечнике линзы (размер диафрагмы)  $l \approx 50$  мкм, следовательно ее апертурный угол  $\alpha/2 \approx 35'$  (рис. 2.14). Излучение, выходящее за пределы апертуры, не проходит через диафрагму. В электронном микроскопе апертура в 2 раза меньше, чем в стеклянной оптике.

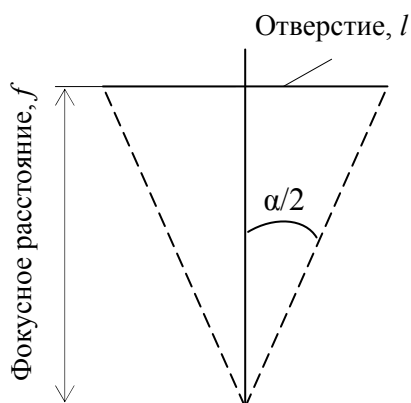


Рис. 2.14. Схема, иллюстрирующая угол пропускания апертурной диафрагмы

Максимальное увеличение определяется величинами фокусных расстояний объективной и проекционной линз и расстоянием между объектом наблюдения и плоскостью конечного изображения. Для просвечивающего микроскопа с одной проекционной линзой эта зависимость выражается следующей простой формулой:

$$M = L^2 / (4 f_1 f_2),$$

где  $M$  – увеличение;  $L$  – расстояние между объектом и плоскостью изображения;  $f_1$  и  $f_2$  – соответственно фокусные расстояния объективной и проекционной линз.

Из формулы видно, что для достижения больших увеличений целесообразно использовать короткофокусные линзы и располагать их на

большом расстоянии друг от друга, что соответствует большому значению величины  $L$ . В этом отношении электронный микроскоп аналогичен оптическому.

Реально в современных электронных микроскопах  $L$  не превышает 1–2 м, а величины  $f_1$  и  $f_2$  составляют порядка 1,5–2,0 мм. В этом случае  $M_{max} = 20\,000 - 40\,000$ . Однако для электронного микроскопа есть смысл добиваться дальнейшего повышения увеличения еще

<sup>1</sup> Апертура равняется произведению показателя преломления среды  $n$ , в которой находится рассматриваемый предмет, на синус угла, составленного образующими поверхности конуса лучей с оптической осью прибора:  $A = n \sin(\alpha/2)$ .

на порядок, поскольку максимальное полезное увеличение его, определяемое отношением разрешающей способности человеческого глаза ( $\approx 0,2$  мм) на расстоянии наилучшего зрения к разрешающей способности электронного микроскопа, составляет порядка 400 000.

Окончательное увеличенное электронное изображение преобразуется в видимое посредством люминесцентного экрана, который светится вследствие бомбардировки его электронами. Для повышения яркости слабого изображения применяется люминофорный экран с электронно-оптическим преобразователем. Окончательное изображение может быть выведено на детекторы цифрового изображения. Видеозапись применяется для регистрации изображений, меняющихся во времени, например, в связи с протекающими фазовыми превращениями, процессами рекристаллизации, химическими реакциями и т.д..

### 2.5.2. Разрешение

Электронные пучки имеют свойства, аналогичные свойствам световых пучков. В частности, каждый электрон характеризуется определенной длиной волны. Разрешающая способность ЭМ определяется эффективной длиной волны электронов. Длина волны зависит от скорости электронов, следовательно, от ускоряющего напряжения – чем больше ускоряющее напряжение, тем больше скорость электронов и тем меньше длина волны, значит, выше разрешение. Столь значительное преимущество ЭМ в разрешающей способности объясняется тем, что длина волны электронов намного меньше длины волны света. Но поскольку электронные линзы не так хорошо фокусируют, как оптические (числовая апертура хорошей электронной линзы составляет всего лишь 0,09, тогда как для хорошего оптического объектива эта величина достигает 0,95), разрешение ЭМ равно 50–100 длинам волн электронов. Разрешающая способность электронного микроскопа в 1 000–10 000 раз превосходит разрешение традиционного светового микроскопа и для лучших современных приборов может быть меньше одного ангстрема. Для достижения разрешения такого порядка необходима очень тщательная настройка прибора; в частности, требуются высокостабильные источники питания, а сам прибор (который может быть высотой до 2,5 м и иметь массу в несколько тонн) и его дополнительное оборудование требуют монтажа, исключающего вибрацию.

Теоретическая разрешающая способность в электронной микроскопии, ограничиваемая дифракционным пределом, при использовании ускоряющего напряжения порядка 100 кВ составляет  $0,037 \text{ \AA}$ , реально достижимое разрешение в силу ряда причин оказывается существенно меньше этой величины. В современных электронных микроскопах обеспечено пространственное разрешение до  $\sim 0,1$  нм при наблюдении изображений и создана возможность проведения локального структурного анализа с точностью позиционирования вплоть до единиц нанометров. Величина максимального полезного увеличения ( $\times 400\,000$ ) соответствует разрешающей способности в  $5,0 \text{ \AA}$ . Для достижения столь большого увеличения в электронных микроскопах обычно используются промежуточные линзы небольшого увеличения.

## 2.6. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ОБЪЕКТОВ ДЛЯ ПРОСВЕЧИВАЮЩЕЙ МИКРОСКОПИИ

Объектом исследования в ПЭМ служит тонкий образец, прозрачный для электронов и представительный для данного материала. От качества объекта зависит объем информации, который можно получить при исследовании.

Известны 2 пути приготовления образцов:

а) в первом случае (в так называемом косвенном методе) объектом служит не сам образец, а некоторая копия с него – реплика (оттиск с поверхности массивного образца) – который копирует рельеф поверхности; материал реплик – тонкие некристаллические пленки;

б) приготовление тонких фольг (в процессе утонения первоначально массивных объектов до толщины проникновения электронов – 0,5–0,1 мкм). Фольга – кристаллический объект. Позволяет изучать эффекты, связанные с когерентным рассеянием, упругими рассеяниями, дифракционным контрастом ангстр. Разрешение в несколько десятков ем (до 45 Å). Можно наблюдать поле размещения дефектов, отдельные дефекты типа дислокаций.

Информация, получаемая в обоих методах, принципиально отличается.

### 2.6.1. Пластиковые реплики

#### 2.6.1.1. Методы приготовления реплик

Пластиковые реплики первоначально использовались для обычных металлографических работ. Невысокий контраст, толстые, самая низкая из всех видов реплик степень разрешения – 200-300 Å. Такая реплика представляет собой негативный слепок поверхности образца. При этом несколько искажается рельеф поверхности. Реплика часто рвется, деформируется. Но преимуществом такого метода является то, что поверхность шлифа не нарушается, его можно использовать многократно.

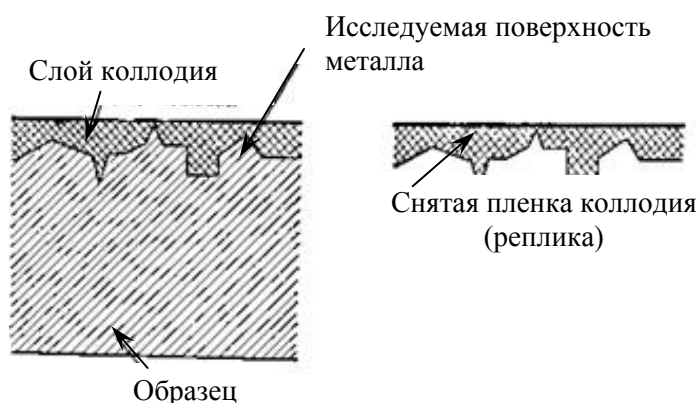


Рис. 2.15. Схема получения лаковых реплик

Поверхность объекта готовится под микрошлиф, затем травится реагентами, которые избирательно реагируют с различными элементами гетерогенной структуры для получения рельефа. Промывается (необходимо, чтобы на поверхности образца не оставалось продуктов реакций), высушивается.

Затем на поверхность шлифа наносится капелька раствора пластичной массы – амилоцетат, коллодий, полистирол, нитроцеллюлоза и т.д. Растекаясь, он создает на поверхности тонкую пленку, затем растворитель испаряется.

После этого пленка (реплика) отделяется от поверхности шлифа (рис. 2.15):

✓ Мокрым механическим методом На реплику наносят по каплям подогретый на водяной бане 10–20 %-ный раствор желатина в воде, который постепенно (через 10–12 ч) затвердевает, образуя жесткую корочку. При затвердевании происходит усадка желатина, возникающие при этом усилия отрывают края прилипшей реплики от образца. Затем корочку желатина с прочно сцепившейся с ней лаковой пленкой, аккуратно подцепив за край, отделяют от поверхности образца и помещают на поверхность горячей воды желатиновым слоем вниз – чтобы прилипшая реплика оказалась сверху и не касалась поверхности жидкости. Длительность полного отмывания пленки не менее 30–40 мин. Затем лаковую пленку осторожно вылавливают сеточкой (она видна на поверхности воды в скользящем свете) и переносят во второй сосуд с подогретой водой, где она промывается. Промытую пленку-реплику вылавливают сеточкой и высушивают под стеклянным колпаком на фильтровальной бумаге.

✓ Либо сухим механическим методом, заключающемся в механическом отделении пленки с помощью клейкой ленты.

Однако различия в яркости изображений соседних участков реплики будет очень малым, на пределе чувствительности глаза. Изображение слабоконтрастно. Для повышения контраста применяют оттенение реплик.

#### 2.6.1.2. Оттенение пластиковых реплик

В вакуумном напыляющем устройстве (рис. 2.16) под достаточно острым углом к поверхности реплики путем термического испарения напыляется тугоплавкий слабо окисляющийся металл с высокой рассеивающей способностью: Cr, Ag, Au, Pt.

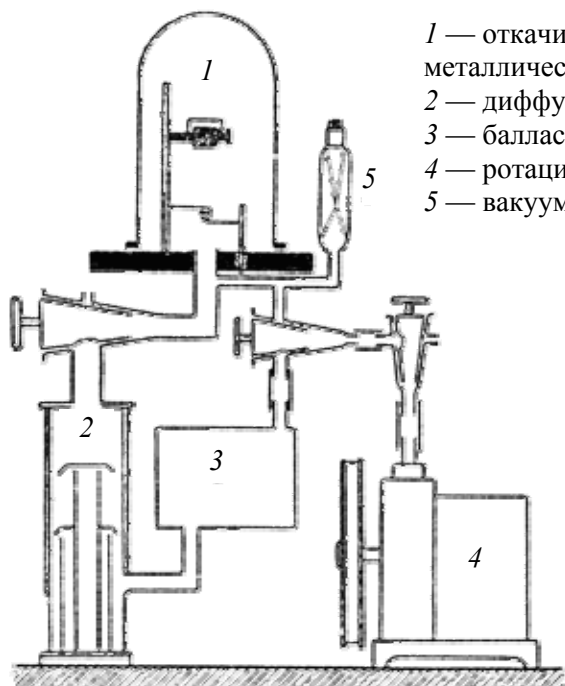


Рис. 2.16. Схема вакуумной установки

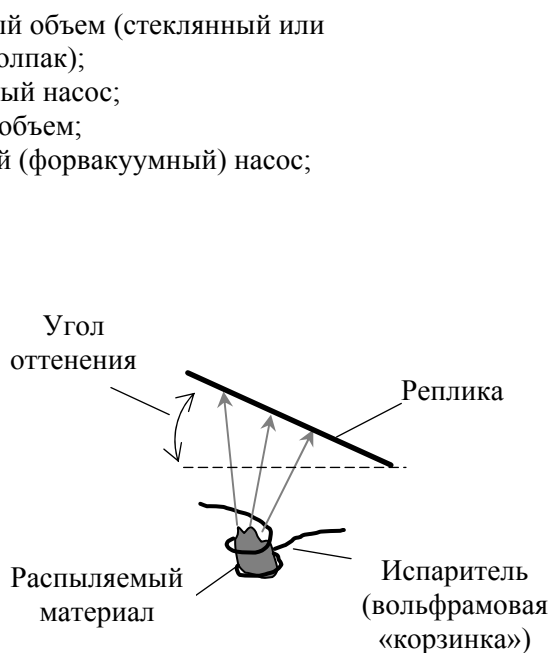


Рис. 2.17. Схема оттенения реплики

При пропускании тока через вольфрамовую спираль в виде корзинки (рис. 2.17), металл испаряется (происходит его возгонка) и в атомарном виде летит в сторону реплики, где конденсируется в виде тонкого – до десятка ангстрем – слоя. Угол отклонения составляет от 20 до 70 °, подбирается исходя из ожидаемого характера рельефа, и нередко отклонение производят в несколько этапов при различных углах. Наличие рельефа на поверхности не дает идеального покрытия реплики. В отдельных местах около неровностей металл на поверхности реплики не конденсируется (рис. 2.18).

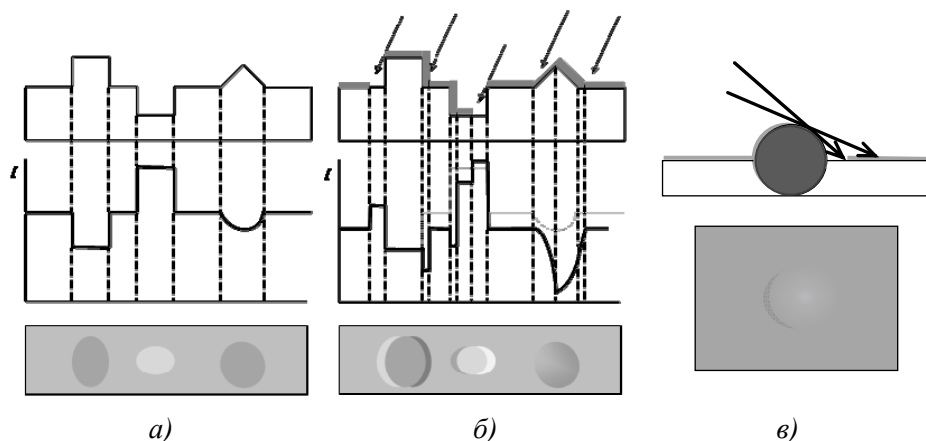


Рис. 2.18. Схема формирования контраста на репликах:

*а* – реплика без отклонения; *б* – формирование четкого изображения на отклоненной реплике с грубым рельефом; *в* – изображение неровностей сферического вида

Слева от выступающей частицы (рис. 2.18.б) – ненапыленный слой, который при просмотре даст светлую каемку слева от частицы. Через вертикальную стенку напыленного слоя справа электроны не пройдут и дадут черный полумесяц справа.

При наличии неровностей сферической формы, рельеф буквально «угадывается» по наличию едва заметного темного полумесяца с одной стороны, и размытому светлому контуру – с другой (рис. 2.18.в). Напыление в этом случае рекомендуется проводить в несколько этапов, при разных углах.

## 2.6.2. Углеродные реплики

Наряду с лаковыми репликами, обладающими наихудшей разрешаемой способностью 150-200 Å, часто используют угольные реплики, получаемые путем термического испарения графита в вакууме  $10^{-4}$ - $10^{-5}$  Па (рис. 2.19). Разрешающая способность таких реплик 10-20 Å.

Готовится микрошлиф, протравливается для создания рельефа поверхности, промывается, сушится. Затем на поверхность образца в напыляющем устройстве под прямым углом напыляется атомарный углерод.

Полученная пленка отделяется (рис. 2.20):

- либо с помощью желатина, либо сухим методом (клейкой лентой);

- либо, чаще, мокрым способом – пленку насекают на небольшие квадратики, затем ее отделяют химическим или электрохимическим травлением в травителе, который растворяет материал образца под пленкой.

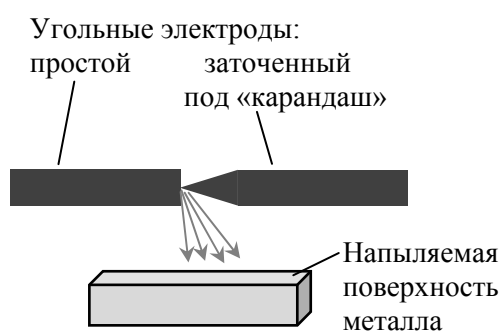


Рис. 2.19. Схема получения угольной реплики

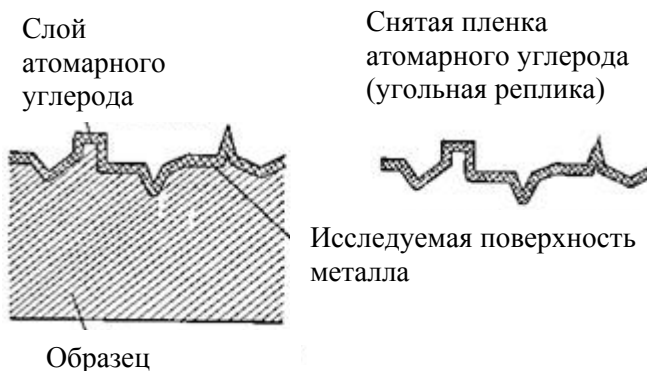


Рис. 2.20. Вид полученной угольной реплики

Получаем тонкую пленку равномерной толщины, в точности копирующую рельеф поверхности образца. Однако, контраст ее невысок. Его усиливают оттенением (напылением под острым углом Cr, Ag, Au, Pt или их смеси с углеродом).

### 2.6.3. Экстракционные реплики

Для фазового электроннографического анализа иногда используют реплики с извлечением – отделение угольных реплик от шлифа проводится в специальном электролите, который растворяет матрицу, но не действует на мелкодисперсные частицы (Рис. 2.21).

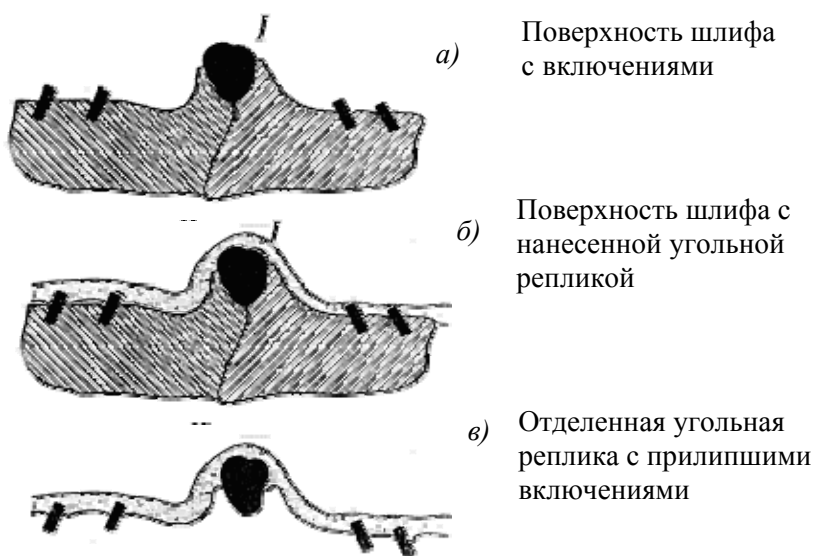


Рис. 2.21. Экстракционные реплики

Материал полируется, травится не глубоко, чтобы в травителе растворилась только матрица, а не включения (для выделения рельефа вторых мелкодисперсных фаз на поверхности), промывается, сушится. Прямым напылением наносится тонкая углеродная пленка. Затем надсекают напыленный слой с помощью заостренной иглы на квадраты размером 2×2 мм для проникновения травителя под пленку. Далее реплику электролитически травят в специальном составе, который реагирует только с матрицей сплава. Оставшиеся мелкодисперсные включения, прилипают к углеродной пленке. Они дают высокий контраст изображения – практически 100%-ое почернение. Четко видны их размеры, форма.

Можно анализировать состав этих включений. При просмотре такой реплики можно получить микродифракционную картину с этих выделений, расшифровав которую можно изучать их кристаллическую структуру; можно, просмотрев реплику в микроанализаторе, определить их элементный состав, определить стехиометрию соединений.

Для исследования образцов с глубоким рельефом, например, изломов стали, используют двухступенчатые реплики. Используют два отпечатка – первый толстый, например из рентгеновской пленки. На нее (первая ступень) под прямым углом напыляют атомарный углерод, образующий тонкую пленку, повторяющую рельеф пластиковой реплики. Затем пластиковая пленка растворяется, (например в ацетоне), а в качестве объекта для исследования используется углеродная реплика (вторая ступень). Пластиковая реплика при этом может быть достаточно толстой – до 100 мкм (т.к. отделение первичной реплики от шлифа производится механическим способом, например с использованием скальпеля).

Более высокую разрешающую способность дает применение серебряно-угольных двухступенчатых реплик, поскольку первичный серебряный отпечаток наносится на образец путем термического испарения в вакуумной установке (толщиной в несколько десятых мм) и легко отделяется за счет различия коэффициентов термического расширения Ag и материала образца.

#### 2.6.4. Оксидные и кварцевые реплики

##### Оксидные реплики

Для ряда сплавов на основе Al, Mg, Ti, Zr в качестве реплик могут быть использованы собственные оксидные пленки. Для этих сплавов после предварительной полировки на поверхности образца создают оксидную пленку методом анодирования (анодного окисления).

Оксидная пленка насекается на отдельные небольшие участки, а затем отделяется электролитически, но при других режимах, так, чтобы электролит подтравливал матрицу под оксидной пленкой.

Предварительно создавать рельеф поверхности травлением не нужно, т.к. толщина оксидной пленки сама избирательно варьируется в зависимости от гетерогенности структуры сплава. Контраст таких пленок хороший, и разрешающая способность сравнима с углеродными репликами.

##### Кварцевые реплики

Иногда для приготовления реплик используется метод прямого напыления в вакууме на поверхность протравленного образца монооксида кремния SiO. Пленка отделяется



химическим или электрохимическим методом. Получаются реплики с высокой разрешающей способностью (до 20 Å).

Оксидные и углеродные реплики очень стойки под электронным пучком, в то время, как пластиковые реплики нагреваются и могут даже плавиться.

## 2.7. ПРЯМОЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ – МЕТОД ФОЛЬГ

Тонкая фольга получается методом утонения массивных объектов. Ее толщина должна быть достаточно мала для прохождения электронов на просвет и зависит от исследуемого материала и энергии пучка электронов:

- чем больше атомный номер элемента  $Z$ , тем толще может быть фольга;
- чем больше энергия пучка электронов, тем толще может быть фольга (при ускоряющем напряжении до 200 кэВ толщина может достигать 0,2-0,5 мкм).

Очень важно сохранить исходную структуру объекта в процессе утонения.

Фольга – кристаллический материал. Контраст изображения определяется процессами упругого когерентного рассеяния, т.е. дифракционными эффектами. Изменение локальных дифракционных условий будет происходить в результате искажения решетки. Эти искажения определяются полем смещения атомов в области дефектов. Таким образом, получаем контраст изображений, т.е. фактически наблюдаем дефекты (дислокации, дефекты упаковки).

Утонению подвергают массивный образец. Массивным считается образец, в котором в его наименьшем сечении укладывается, как минимум, 3 зерна (кристаллита). Это должно быть приблизительно 100-300 мкм. Толще брать образец не имеет смысла, т.к. при этом значительно увеличивается время приготовления объекта для исследования. Получить такой образец можно резкой, реже – прокаткой, ковкой, снимая затем наклеп отжигом.

В результате утонения неизбежно происходит перераспределение локальных напряжений, что вызывает перераспределение в дислокационной структуре.

Температура приготовления фольги (процесса утонения) должна быть ниже температуры, при которой создавалась дислокационная структура (т.е. температура изготовления материала). Фольга не должна быть слишком тонкой, чтобы не произошло перераспределение дислокаций. Толщина должна быть такой, чтобы дислокация, при перемещении по толщине фольги, встречала не менее 4-х препятствий со стороны других дефектов.

### 2.7.1. Способы утонения фольг

Вариантов утонения достаточно много:

1. Механическое утонение;
2. Методы прямого приготовления тонких пленок:
  - Вакуумное напыление;
  - Осаждение пленок из растворов;
  - Приготовление тонких пленок из расплава;
3. Методы полировки массивных образцов:

- Химическая полировка;
- Электрохимическая полировка;
- 4. Ионное травление массивного материала (ионная бомбардировка);

### Механическое утонение

Получение тонких срезов механическим путем – состругивание микротомом (только для материалов с низкой твердостью). Микротом — инструмент для приготовления срезов биологической ткани, а также небиологических образцов для оптической микроскопии толщиной 1-50 мкм. Обычно используются металлические ножи. Микротомы, позволяющие получать срезы толщиной 10-100 нм получили название ультрамикротомов. Они используются для подготовки образцов для электронной и сканирующей зондовой микроскопии. Используются стеклянные или (предпочтительно) алмазные ножи

### Методы прямого получения

Методы непосредственного приготовления тонких пленок:

#### напылением в вакууме:

✓ на подогреваемую до достаточно высокой температуры кристаллическую подложку – идет эпитаксиальный рост пленки, т.е. пленка имеет структуру, соответствующую структуре подложки. Можно получить даже монокристаллическую пленку, если подложка – монокристалл;

✓ на холодную подложку (аморфную или поликристаллическую). Получаются поликристаллические пленки, которые затем удаляются электрохимическим методом (анодным растворением). Иногда на подложку наносят подслои.

Есть сложности получения сплавов в виде фольги определенного состава. Это возможно напылением с помощью электродов смеси определенного состава, либо напылением из нескольких различных источников одновременно. Затем отжигом пленку гомогенизируют.

Осаждением из раствора (как правило, из хлорида). На подложке идет процесс восстановления ионов.

Из расплава (спиннингование, когда через тонкий капилляр расплав подается на охлаждаемый диск, вращающийся с высокой скоростью). Расплав быстро растекается по поверхности диска и быстро охлаждается. Скорость охлаждения достигает  $10^6$  град/сек. Широко применяется для получения аморфных материалов.

#### *2.7.1.1. Химическая и электрохимическая полировки*

Химические полировки – растворение материала под действием специально подобранных компонентов. Строгой разработки составов нет. Основным компонентом является сильный окислитель (HCl, HNO<sub>3</sub>, и т.д.). остальные компоненты – это вещества, которые:

- должны хорошо растворять продукты реакции;
- депассиваторы, предотвращающие образование оксидной пленки на поверхности образца;
- ингибиторы, регулирующие скорость взаимодействия;

- а также добавки, регулирующие вязкость реактива и др. часто процесс необходимо вести при определенных температурных условиях.

При **химической полировке** основными компонентами реактива является набор достаточно сильных кислот – азотная  $\text{HNO}_3$ , плавиковая  $\text{HF}$ , соляная  $\text{HCl}$ , ортофосфорная  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Химическое взаимодействие очень чувствительно к чистоте реактивов, температурным условиям обработки (иногда необходим подогрев на  $50-70^\circ$ ).

Очень важны методы контроля толщины, особенно на финальных стадиях. Необходимо поддерживать постоянство состава реактива в процессе утонения вблизи поверхности образца.

Установки для химического утонения достаточно сложны. В настоящее время распространены установки со струйной обработкой, когда реактив подается на поверхность направленным потоком (а не происходит погружения образца в реактив). Это позволяет отводить продукты реакции, поддерживать постоянный состав взаимодействующего реактива, возможен контроль температуры и толщины объекта.

**Электрохимическая полировка** (рис. 2.22) – это процесс анодного растворения в электролите в полирующем режиме.

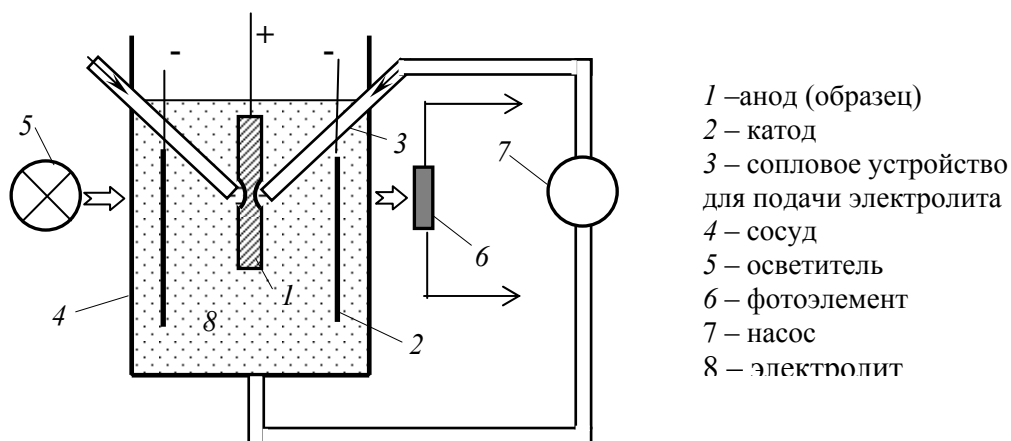


Рис. 2.22. Схема установки для электрополировки

Подбор электролита является большой проблемой. Сам электролит может обладать малой реакционной способностью, т.е. взаимодействие может быть только электролитическое, а химического может и не быть. Это очень удобно, т.к. дает возможность мгновенно остановить процесс утонения. Необходимо подобрать оптимальные режимы электрополировки для выбранного электролита.



Рис. 2.23. Участок фольги с «перфорацией» (в разрезе)

Однако есть проблема, связанная с равномерностью распределения поля по обрабатываемой поверхности. Чаще всего реализуется ситуация, когда на конечных стадиях обработки фольги формируются области с повышенной плотностью тока, вследствие чего образуются сквозные (малой величины) отверстия – так называемые *перфорации* (Рис. 2.23).

При появлении этих отверстий необходимо остановить процесс, т.к. фольга вокруг отверстий очень тонкая и здесь можно выбрать хорошие участки для исследования.

Толщина нарезанных из фольги кусочков неравномерна, т.е. фольга имеет клиновидную толщину. Это сказывается на контрасте изображения.

### 2.7.1.2. Ионное травление

Процесс утонения (рис. 2.24) начинают с приготовления массивного объекта – 100-200 мкм – механическим путем.

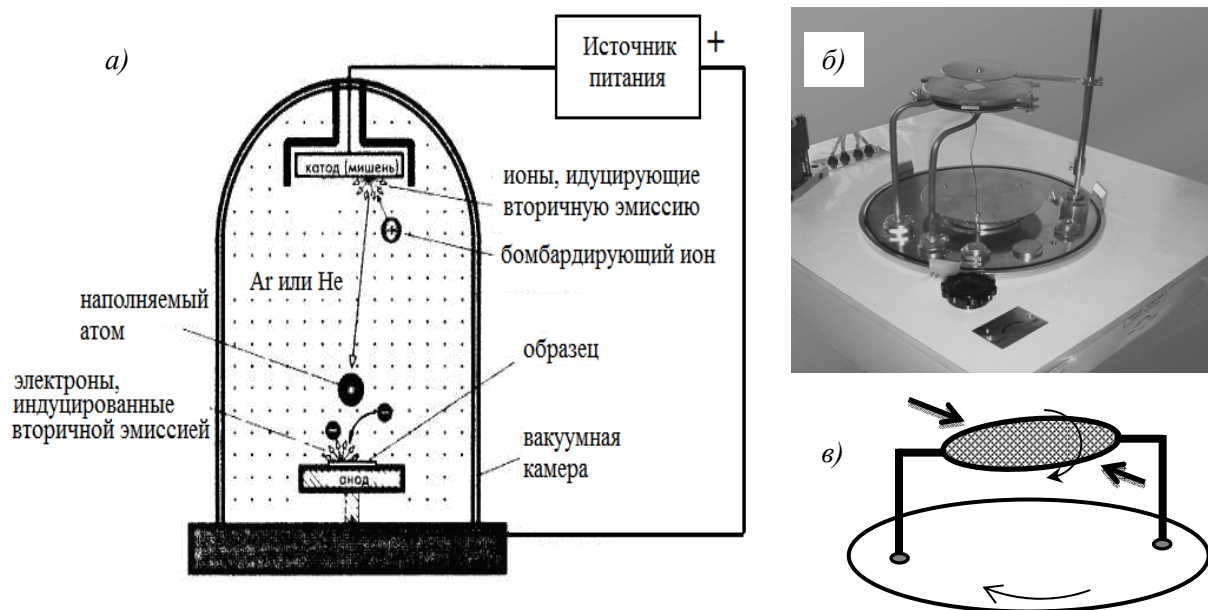


Рис. 2.24. Схема ионного распыления в вакуумной камере (а), внешний вид (б) и схема (в) установки для ионного травления (без колпака вакуумной камеры)

Поверхность утоняемого материала в вакууме подвергают бомбардировке пучком отрицательно заряженных ионов, как правило, тяжелых газов (обычно Ag). Образец имеет положительный потенциал. Ионы, ускоренные до энергий от 3 до 15 кэВ, ударяясь о поверхность образца, выбивают оттуда атомы, происходит утонение.

Энергию ионного пучка нужно подбирать, т.к. если энергия слишком мала, наблюдается процесс типа травления поверхности образца (очень медленно и неравномерно). Вследствие повышения энергии, скорость утонения растет, но возможно образование дефектов в поверхностном слое, идет интенсивный разогрев поверхности. Нужно же равномерное утонение объекта.

Скорость утонения зависит от:

- 1) соотношения масс ионов и атомов материала – чем больше соотношение  $m_{\text{ионов}}/m_{\text{атомов}}$ , тем выше скорость;
- 2) ускоряющего напряжения;
- 3) направления пучка ионов (угла между пучком ионов и поверхностью).

Максимальная скорость утонения наблюдается при углах между направлением ионов и

поверхностью порядка 20-30 град. На конечных же стадиях утонения важна не скорость утонения, а глубина повреждения. Поэтому на последних этапах образец обрабатывается под скользящим углом ( $3^{\circ} \div 5^{\circ}$ ) и величина ускоряющего напряжения составляет  $1 \div 1,5$  кВ.

Чтобы исключить возникновение поверхностного рельефа образец во время обработки вращается со скоростью несколько оборотов в минуту. Скорость утонения  $V = \Delta h/h$  невелика (0,1-0,2 мкм/мин из расчета на одну пушку). Ее можно повысить, используя одновременно две пушки с разных сторон. Скорость при этом возрастает почти в 2 раза. Применение пары пушек при этом препятствует конденсации распыленного материала с противоположной стороны образца.

Часто этот метод используют на заключительных стадиях утонения.

Метод универсален, подходит для любых материалов.

Его главные достоинства:

1. является газофазным процессом, проводимом при низком давлении, когда легко контролировать степень загрязненности;
2. применим к любым материалам, а не только электропроводящим (как при электрополировке);
3. хотя метод и может привести к радиационному повреждению поверхности, это повреждение может быть уменьшено за счет малых углов падения (2-6 град.);
4. позволяет удалять оксидные слои, полученные при электрополировке;
5. позволяет обрабатывать мультислой в плоскости перпендикулярной слоям;
6. позволяет обрабатывать области менее 1 мкм.

Он незаменим при приготовлении фольг из химически активных материалов, материалов с резко выраженной гетерогенной структурой, с хрупкими выделениями. Дает возможность сохранить неискаженными контуры полостей, трещин, пор.

Скорость травления  $tax$ , если пучок перпендикулярен поверхности, а атомные веса ионов и утоняемого материала близки. Скорость съема зависит от энергии, но при большой энергии возможны повреждения. Поэтому энергию ограничивают несколькими кэВ.

Угол падения обычно не более  $15^{\circ}$  и при энергии 5 кэВ скорость менее 50 мкм/час. Поэтому перед ионной бомбардировкой образцы обычно подвергают механической шлифовке (диском) (Рис. 2.25), а при самой бомбардировке образец вращают для однородной обработки (рис. 2.24.в).



Рис. 2.25. Схема механического утонения образца перед ионной бомбардировкой

На начальной стадии – для ускорения процесса – угол составляет  $18^{\circ}$  и обработка производится с двух сторон. После чего угол

уменьшают (следовательно и скорость). При слишком малых углах пучок может попадать на материал камеры и загрязнять поверхность образца. Минимальные углы –  $2-6^{\circ}$ . Как правило, обработку заканчивают при появлении первого отверстия

Недостатки:

- невысокая скорость утонения;
- процесс связан с возможным искажением структуры в результате бомбардировки;
- возможный разогрев поверхности до  $100^{\circ}\text{C}$ .

## 2.8. ФОРМИРОВАНИЕ ИЗОБРАЖЕНИЯ В ПЭМ

Электронный просвечивающий микроскоп обычно работает в двух режимах (рис. 2.26).

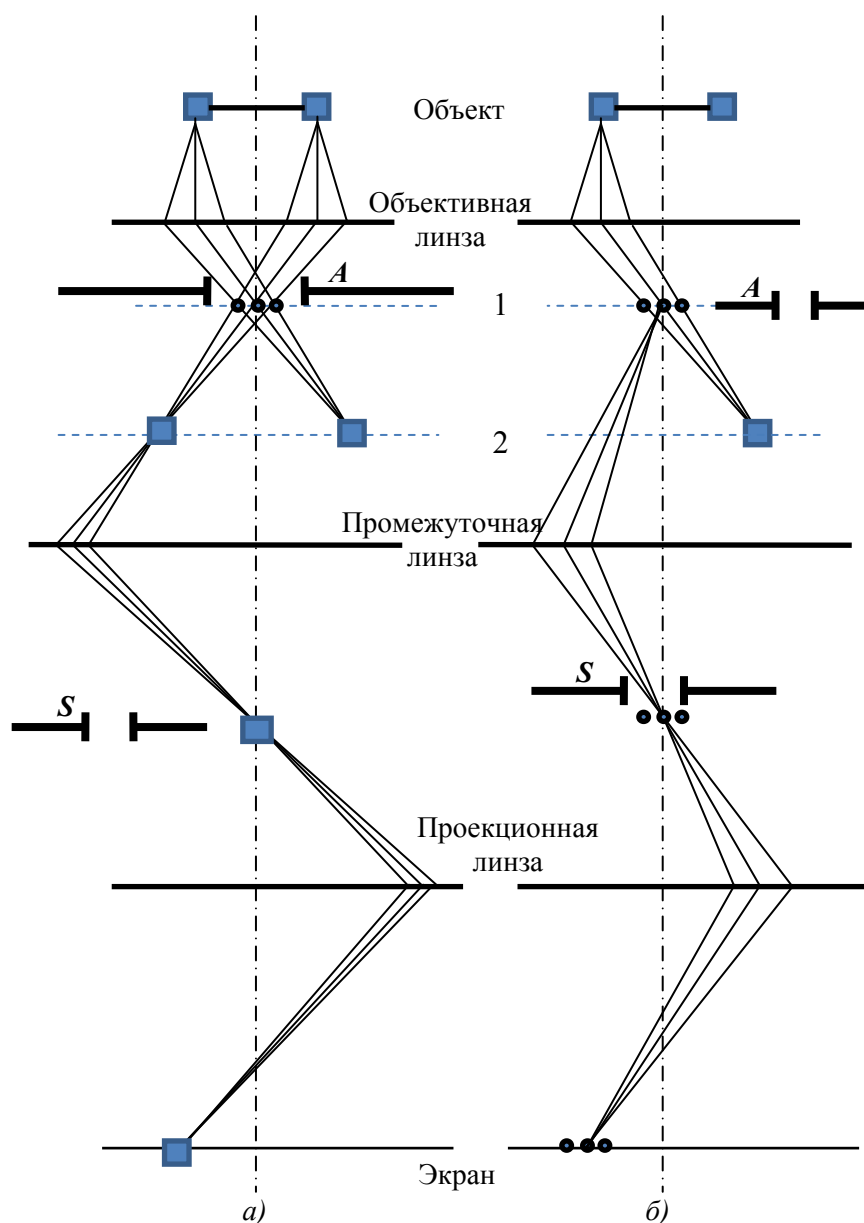


Рис. 2.26. Схема работы микроскопа в режиме изображения (а) и микродифракции (б)

В *микроскопическом* режиме в плоскости 2 находится первое промежуточное изображение, а в плоскости 1 – дифракционная картина. Промежуточная линза сфокусирована в плоскость 2 и переносит увеличенное изображение в фокальную плоскость проекционной линзы, а затем на экран (рис. 2.26.а).

В режиме *микродифракции* уменьшают ток в промежуточной линзе и тем самым переносят ее фокус в плоскость 1, где находится дифракционная картина, которая и становится для нее объектом наблюдения. Изображение, формируемое объективной линзой,

образуется за счет интерференции ранее продифрагированных лучей и носит название промежуточное изображение. Увеличенное ее изображение переносится в фокальную плоскость проекционной линзы и далее на экран. При этом апертурная диафрагма  $A$  выведена (рис. 2.26.б).

Для уменьшения наблюдаемой области дифракционной картины, вводят селекторную диафрагму  $S$ . Размер участка микродифракции определяется размером селекторной диафрагмы и оптической силой объективной линзы и составляет около 1 мкм. Зерна поликристаллического образца также имеют размер порядка нескольких микрометров, и наблюдаемая электронограмма будет иметь точечный вид и представлять собой сечение обратной решетки сферой отражения (сферой Эвальда), причем центральное пятно соответствует нулевому узлу обратной решетки (рис. 2.27.а,б). Подобная картина будет иметь место, когда дифракция наблюдается от одного субзерна, т.е. фактически от монокристалла.

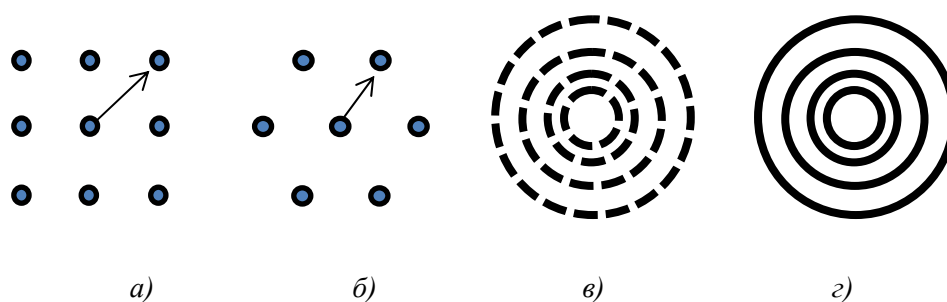


Рис. 2.27. Вид точечных электронограмм (а, б) и картина макродифракции (в, г)

Для наблюдения *макродифракционной* картины расфокусируют конденсор и выключают все остальные линзы. В этом случае электронный микроскоп работает как обычный электронограф. В создании дифракционной картины участвует множество зерен, будет наблюдаться наложение десятков и сотен дифракционных конусов, сечение которых плоскостью экрана даст кольцевую электронограмму (рис. 2.27.в, г).

## 2.9. КОНТРАСТ НА ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКИХ ИЗОБРАЖЕНИЯХ ФОЛЬГИ

Основными задачами просвечивающей электронной микроскопии в исследованиях металлов и металлических материалов являются:

анализ элементарных дефектов кристаллического строения (дислокаций, дислокационных петель и дефектов упаковки в плотноупакованных структурах), а так же сложных дефектов и дефектов объемного характера;

анализ выделяющихся в гетерогенных сплавах частиц и разных включений (в том числе газовых пузырей и пустот) в материалах, подвергнутых, например, старению, облучению, диффузионному отжигу. Во всех применениях дифракционной микроскопии очень важно сопоставление картин дифракции с микрофотографиями. В картинах дифракции особый интерес представляют эффекты диффузного рассеяния, именно с ними могут быть

связаны эффекты контраста на микрофотографиях; рефлексы и другие особенности дифракционной картины сравнивают с элементами микроструктуры с помощью темнопольных фотографий.

Контраст, то есть различие в яркости различных участков изображения, создается в ПЭМ по разным причинам в зависимости от того, является ли объект исследования кристаллическим или аморфным.

Контраст изображения определяется тремя факторами – массовой толщиной образца, дифракцией и фазовым контрастом.

### 2.9.1. Амплитудный контраст

Амплитудный контраст связан с вариацией плотности и/или толщины и обусловлен некогерентным (резерфордским) рассеянием электронов.

#### 2.9.1.1. Контраст плотности

В случае аморфных объектов, если образец достаточно тонок, то доля рассеянных электронов невелика. При прохождении электронов через образец одни из них рассеиваются из-за столкновений с ядрами атомов образца, другие – из-за столкновений с электронами атомов, а третьи проходят, не претерпевая рассеяния. Степень рассеяния в какой-либо области образца зависит от толщины образца в этой области, его плотности и средней атомной массы (числа протонов) в данной точке (рис. 2.28). Эффект рассеяния электронов зависит также от их скорости: чем больше скорость (т.е. чем больше ускоряющее напряжение), тем меньше рассеяние электронов объектами, следовательно, ярче изображение объекта на экране.

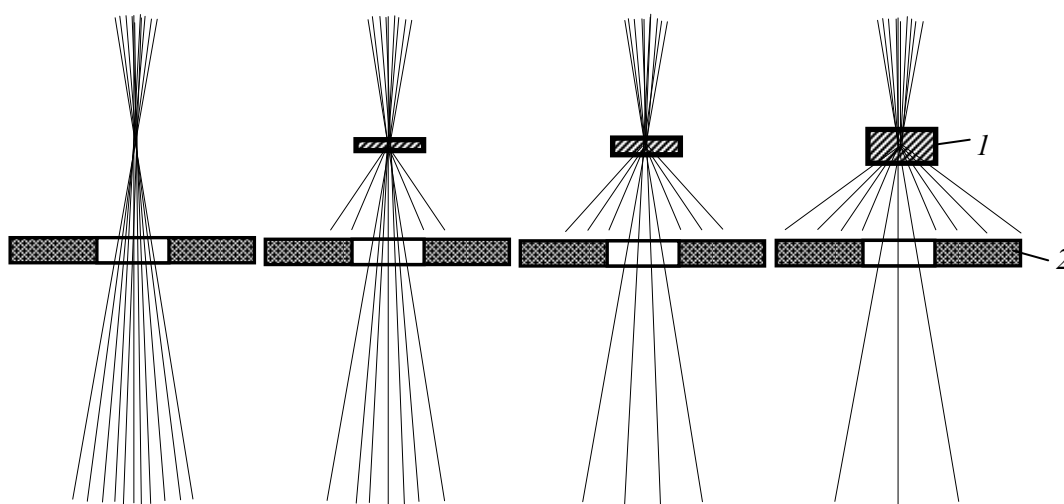


Рис. 2.28. Схема образования контраста изображения (массового контраста) некристаллического объекта:

1 – объекты разной толщины; 2 – апертурная диафрагма



Электроны, выходящие из диафрагмы с угловым отклонением, превышающим некоторый предел, уже не могут вернуться в пучок, несущий изображение. Поэтому сильно рассеивающие участки повышенной плотности, увеличенной толщины, места расположения тяжелых атомов выглядят на изображении как темные зоны на светлом фоне (рис. 2.29). Контраст определяется изменением *массовой толщины*. Такое изображение называется *светлопольным*, поскольку на нем окружающее поле светлее объекта. Но можно сделать так, чтобы электрическая отклоняющая система пропускала в диафрагму объектива только те или иные из рассеянных электронов. Тогда объект выглядит светлым на темном поле. Слабо рассеивающий объект часто бывает удобнее рассматривать в режиме темного поля.

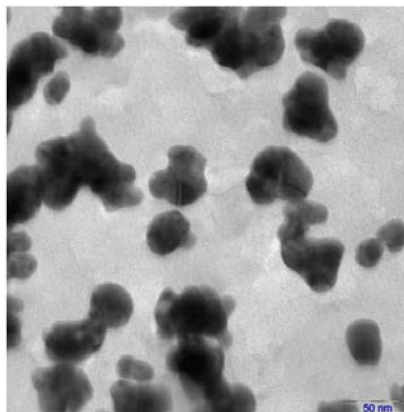


Рис. 2.29. Пример контраста массовой толщины: металлические частицы в полимерной матрице (изображение в светлом поле)

Если объект или его части имеют *кристаллическую* структуру, то кроме диффузного рассеяния на контраст изображения будет влиять еще и **дифракционное рассеяние**. Контраст в этом случае может быть *амплитудным* или *фазовым* (интерференционным).

#### 2.9.1.2. Амплитудный контраст в изображении кристаллических объектов

На рис. 2.30 показан механизм формирования изображения в *амплитудном контрасте*. Для этого некоторые из продифрагировавших электронных пучков должны быть удалены апертурной диафрагмой из общей картины дифракции, что по своему принципу аналогично поглощению части падающих электронов в образце.

Амплитудный контраст подразделяется в свою очередь на *светлопольный* и *темнопольный*. Эти режимы реализуются в случае, когда через апертурную диафрагму проходит, соответственно, либо прямой (рис. 2.30.а), либо дифрагированный (рис. 2.30.б) пучок. Однако в большинстве случаев оказывается более удобным не перемещать апертурную диафрагму, а производить наклон самого электронного пучка, как показано на рис. 2.30.в. Эта операция получила название *центрированного темнопольного изображения*.

При амплитудном контрасте интенсивность дифрагированного пучка  $I_d$  от участка образца определяется тем, как кристаллические плоскости ( $hkl$ ) расположены по отношению к падающему пучку электронов интенсивностью  $I_0$ . Если угол падения

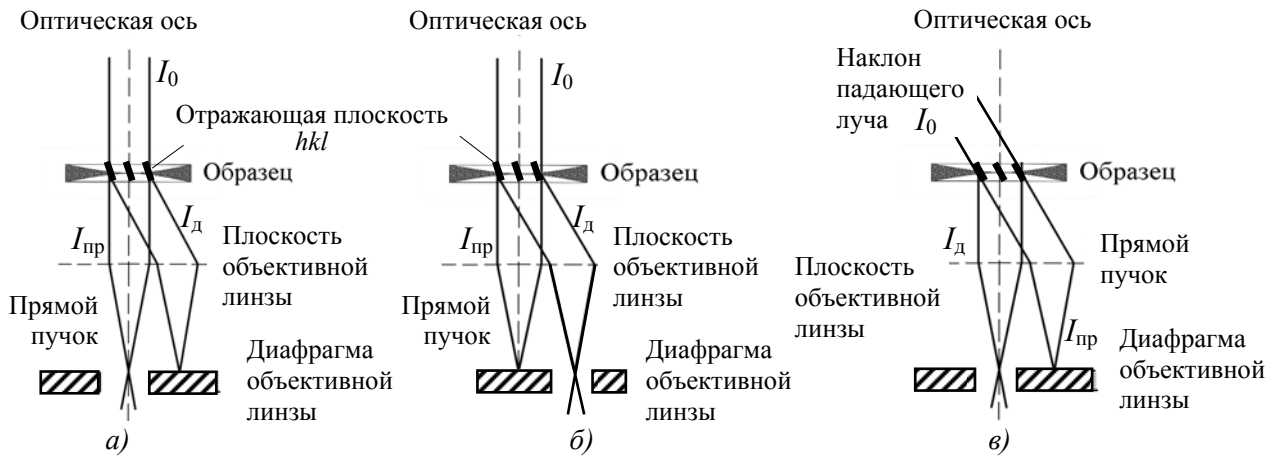


Рис. 2.30. Схема формирования амплитудного контраста:

светлопольный (а) и темнопольный (б) контраст, центрированное темнопольное изображение (в)

равен брегговскому, то  $I_d$  имеет максимальное значение. Чем сильнее плоскости ( $hkl$ ) отклоняются от точной брегговской ориентировки, тем меньше величина  $I_d$ . Если пренебречь эффектами поглощения электронов в образце, то интенсивность пучка, прошедшего в направлении падающего луча  $I_{пр} = I_0 - I_d$ . В металлических сплавах в подавляющем большинстве случаев максимальное значение межплоскостного расстояния  $d \leq 3 \text{ \AA}$ . Это означает, что минимальный угол дифракции  $2\Theta$  для  $U=100 \text{ кВ}$  ( $\lambda = 0,037 \text{ \AA}$ ) составляет  $0,012 \text{ рад.}$  ( $0,6876^\circ$ ), что больше апертурного угла  $\alpha$  (от  $5'$  до  $30'$ ). Следовательно, через апертурную диафрагму сможет пройти и сформировать микроскопическое изображение только один луч: либо прямой, либо дифрагированный.

Распределение яркости в электронно-микроскопическом изображении объекта в светлом поле задается распределением интенсивности электронов, покидающих нижнюю поверхность объекта в направлении прямого пучка.

Распределение яркости изображения объекта в темном поле задается распределением интенсивности или числа электронов, покидающих нижнюю поверхность объекта в направлении выбранного дифрагированного луча:  $I_d = I_0 - I_{пр}$ .

При использовании кристаллических образцов – при анализе тонких металлических фольг (прямой метод), формирование контраста изображения строится за счет различных условий дифракции на плоскостях кристаллической решетки различно ориентированных зерен или субзерен (рис. 2.31).

В зерне, в котором выполняется условие дифракции, формируется дифрагированный луч, а прямой при этом ослабляется. Дифрагированные лучи отсекаются апертурной диафрагмой, поэтому зерна, где наблюдалась дифракция, будут выглядеть более темными.

Если сместить в сторону апертурную диафрагму и перекрыть ею прямые лучи, а пропускать только дифрагированные, получим темнопольное изображение. Участки от зерен, претерпевших дифракцию, станут светлыми.

Т.е один и тот же кристалл может быть прозрачен или непрозрачен для электронных лучей. Возможно выявление различно ориентированных кристаллитов или субзерен внутри

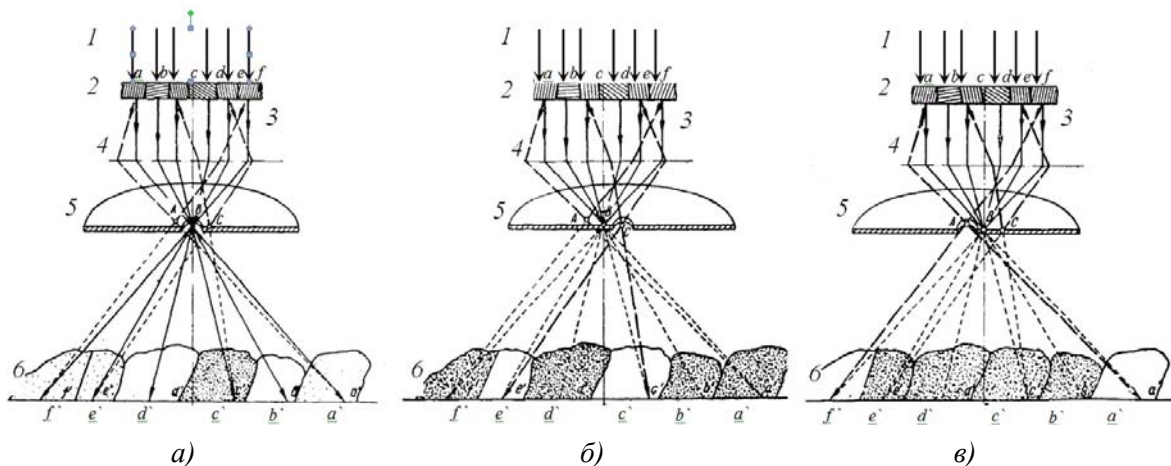


Рис. 2.31. Схема дифракционного рассеяния электронов в объекте, состоящем из различно ориентированных кристаллитов  $a, b, c, d, e$ ; дифракционные максимумы А, В, С.

Прямые лучи — сплошные линии, дифрагированные лучи — штриховые, задержанные диафрагмой — пунктирные;

1 — пучок лучей от осветительной системы; 2 — объект; 3 — электроны после прохождения через объект; 4 — объективная линза, 5 — апертурная диафрагма;

6 — схема контраста в изображении;

$a$  — светлое поле;  $b$  — темное поле в рефлексе С;  $c$  — темное поле в рефлексе А

отдельных кристаллитов, а также различающихся по кристаллической структуре частиц в гетерогенных сплавах (рис. 2.32). Единственное, что можно заметить в данном случае — это границы кристалла, а значит, определить только его форму и размеры. Но при этом даже когда идеальный кристалл прозрачен, внутри кристалла не видно никаких особенностей, т.е. отсутствует контраст.

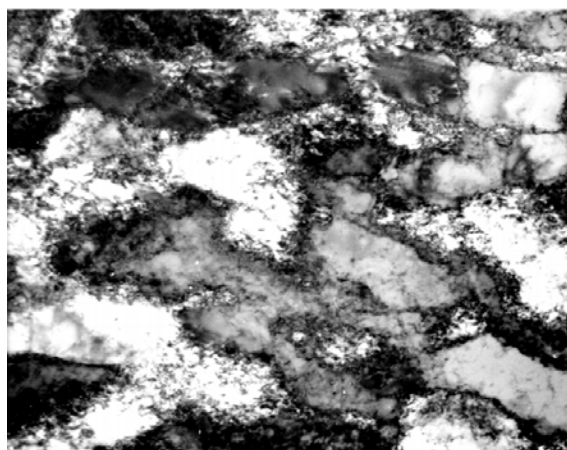


Рис. 2.32. Светлопольное изображение зерен в хромистой бронзе.  $\times 30\ 000$

Контраст на электронно-микроскопическом изображении в проходящем электронном пучке появляется в случае локального изменения дифракционных условий в кристаллической решетке и называется *дифракционным контрастом*. Толкование

электронно-микроскопических изображений основывается на объяснении происхождения дифракционного контраста. Источником локальных изменений условий дифракции являются различные несовершенства кристаллической решетки.

### 2.9.1.3. Анализ дислокаций

Прямой луч на искаженных (повернутых) плоскостях ослабляется и появляется темная линия, характеризующая присутствие *дислокации* (рис. 2.33). При повороте зерна по отношению к пучку, она может пропасть, т. е. при исследовании дислокационной структуры, мы видим не все дислокации. Чтобы увидеть все невидимые дислокации, необходимо поворачивать образец в специальном устройстве.

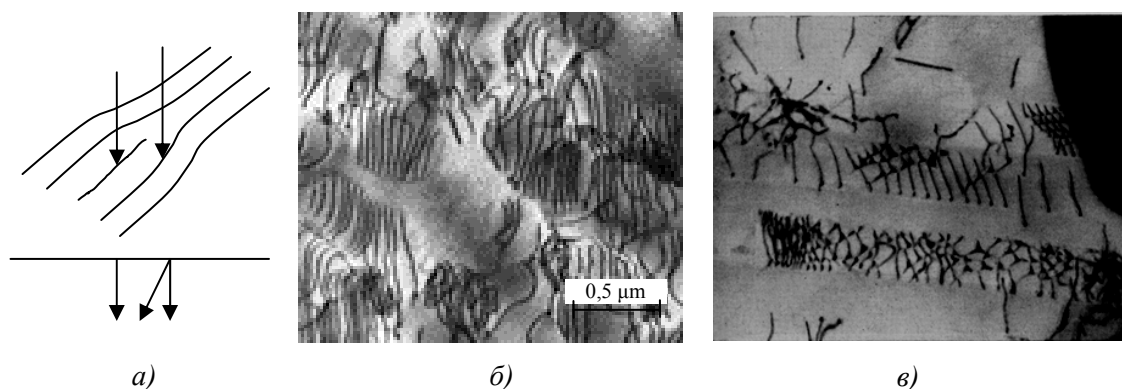


Рис. 2.33. Схема взаимодействия электронных лучей с дислокациями (а); скопление дислокаций на межфазных границах в никелевом суперсплаве (б); сетка дислокаций по границам зерен (в)

### 2.9.2. Фазовый контраст

Фазовый контраст мы видим всякий раз, когда изображение формирует более чем один пучок электронов. Фазовый контраст появляется как результат присутствия разницы в фазе выходящих электронных волн. Диафрагма объектива увеличена настолько, что она пропускает и первичный пучок, и первый дифракционный максимум ( $\alpha > 2\Theta$ ). В плоскости изображения возникает интерференционная картина. Получаем многолучевое *светлопольное изображение*. На таких изображениях преобладает фазовый контраст.

Изображения можно также получить, пропуская через диафрагму объективной линзы только дифрагированные пучки. Тогда полученные изображения называются *темнопольными* и они так же бывают однолучевыми и многолучевыми.

#### 2.9.2.1. Контраст кристаллической решетки

Классическим примером фазового контраста является двумерное изображение с высоким разрешением кристаллической решетки (рис. 2.34). По нему определяют амплитуду рассеяния. Вводя в специальную компьютерную программу модель элементарной ячейки, включающую положения всех атомов и степени занятости, и величину определенной по электронному изображению амплитуды, можно описать микроструктуру кристалла.

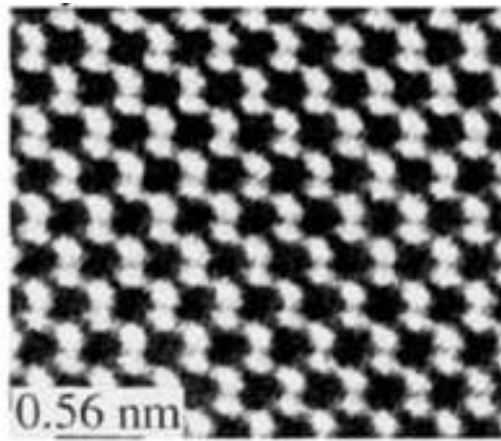


Рис. 2.34. Изображение кристаллической решетки (фазовый контраст). Видны очертания, напоминающие гантелеобразные связи между атомами кремния, расположенных в проекции на расстоянии в 0,14 нм друг от друга.

### 2.9.2.2. Контраст муара

Контраст муара возникает за счет интерференции структур с близкими параметрами решеток. Муар является результатом интерференции двух систем плоскостей и совсем не обязательно, чтобы соответствующие кристаллы были в контакте. Если в верхнем кристалле возбуждается пучок  $\mathbf{g}_1$ , а в нижнем –  $\mathbf{g}_2$ , то каждый луч  $\mathbf{g}_1$  в нижнем кристалле ведет себя как падающий пучок и вызывает соответствующие для второго кристалла рефлексы<sup>1</sup>.

Имеются два типа муара, трансляционный и ротационный, которые иллюстрируются рис. 2.35.

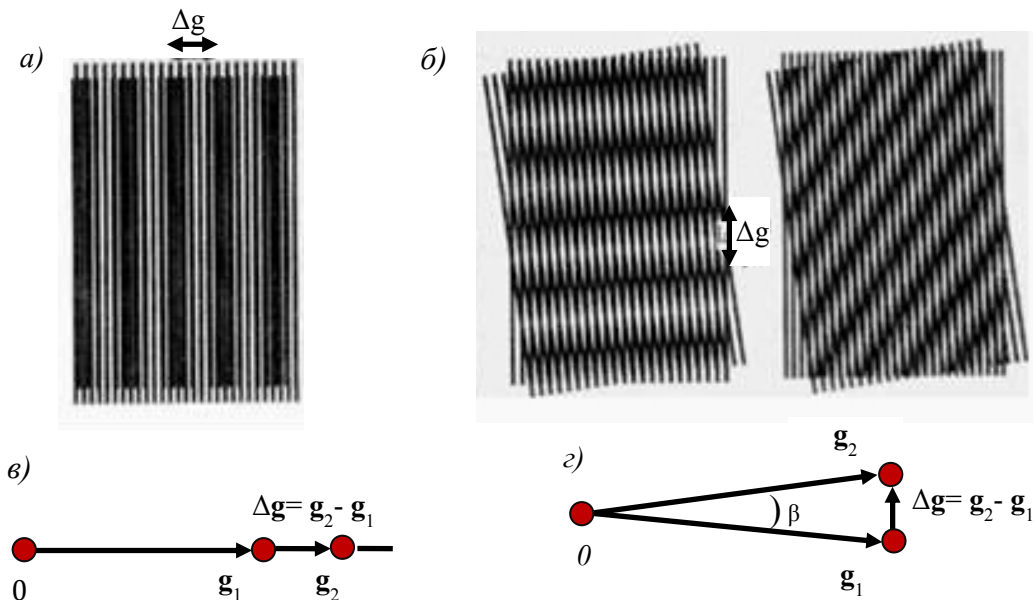


Рис. 2.35. Иллюстрация к возникновению контраста муара: а, в – трансляционный муар; б, г – ротационный муар

<sup>1</sup>  $\mathbf{g}_1$  и  $\mathbf{g}_2$  – радиус-векторы кристаллографических плоскостей.

В трансляционном муаре (рис. 2.35.а,в) плоскости с близкими параметрами параллельны, значит  $\mathbf{g}_1$  и  $\mathbf{g}_2$  тоже параллельны. Наложение двух векторов в обратном пространстве дает результирующий вектор  $\Delta\mathbf{g} = \mathbf{g}_2 - \mathbf{g}_1$ . Аналогично, в ротационном муаре (рис. 2.35.б,г):  $\Delta\mathbf{g} = \mathbf{g}_2 - \mathbf{g}_1 = [2g\sin(\beta/2)]$ .

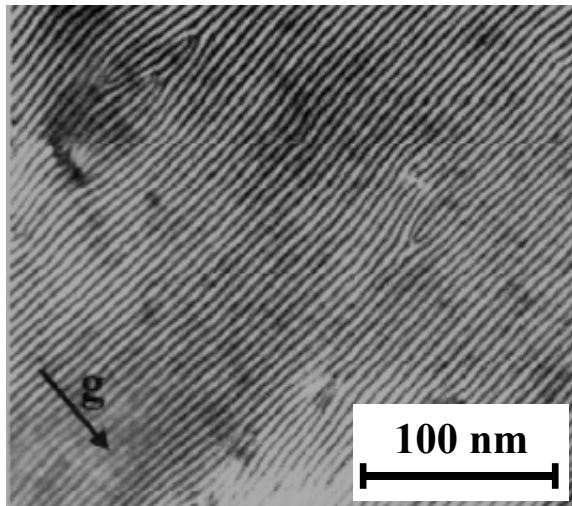


Рис. 2.36. Выявление дислокаций с помощью контраста муара

Картины муара часто используются для исследования дислокаций. Можно получить изображение, содержащее информацию о дислокациях, связанных с краями плоскостей. При этом, сами дислокации, также как и плоскости не видны, виден лишь муар, увеличивающий реальную картину (рис. 2.36). Детали этого изображения во многом обманчивы, т.к. небольшая разориентация плоскостей приводит к существенному изменению периодичности муара.

Контраст муара наблюдается при наличии частиц выделений, находящихся в структурном соответствии с матрицей, т.е. когда в кристаллических решетках матрицы и выделения имеются структурно-соответственные плоскости. На рис. 2.37 приведена картина муара для частиц второй фазы в матрице  $\alpha$ -Fe.

структурно-соответственные плоскости. На рис. 2.37 приведена картина муара для частиц второй фазы в матрице  $\alpha$ -Fe.

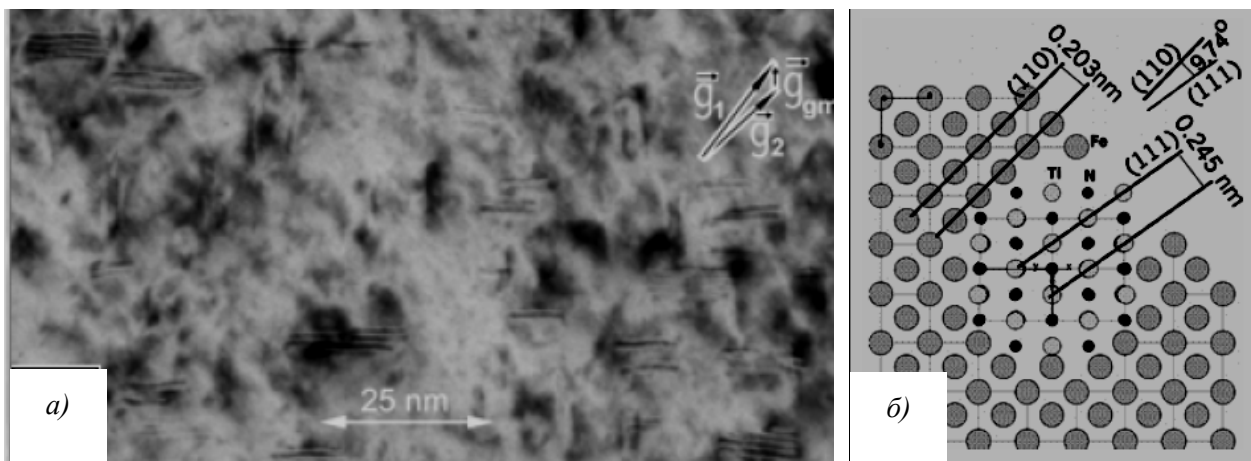


Рис. 2.37. Картина муара от выделений TiN в матрице  $\alpha$ -Fe (а); схема, поясняющая муар (б)

### 2.9.2.3. Контраст стенок доменов. Лоренцевская просвечивающая электронная микроскопия (ЛПЭМ).

В магнитных материалах на электрон пучка действует сила Лоренца:  $F = \frac{e}{c}$ ,

где  $e$  – заряд электрона;  $c$  – скорость света.

Изменение направления вектора намагниченности  $\mathbf{B}$  приводит к изменению направления силы Лоренца. Как показано на рис. 2.38.а. электроны, проходящие через пленку в соседних магнитных доменах, отклоняются в разные стороны, что приводит либо к усилению, либо к ослаблению интенсивности на экране. Этот простой принцип лежит в основе т. н. лоренцевской просвечивающей электронной микроскопии (ЛПЭМ).

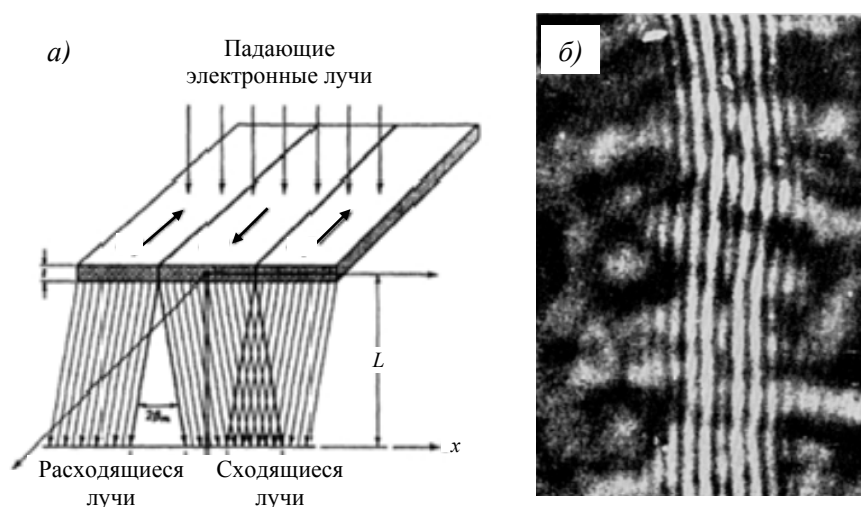


Рис. 2.38. Схема, поясняющая метод ЛПЭМ (а); изображение доменной стенки (б)

Изображение доменной стенки имеет вид параллельных чередующихся темных и светлых интерференционных линий (рис. 2.38.б.). Темный контраст образуется тогда, когда электронные потоки от соседних доменов сходятся вместе. Светлый контраст возникает в случае, когда электронные потоки расходятся. Контраст возникает в дефокусированном изображении, причем знак контраста меняется при изменении знака дефокусировки.

### 2.9.2.4. Линии Кикучи

Для полного объяснения контраста необходимо учитывать и неупругое (не когерентное) рассеяние. Оно должно давать на изображении некий диффузный фон. Если участок фольги достаточно плоский, то часто этот фон пересекается полосами, называемыми линиями Кикучи (по имени получившего их впервые японского физика) (рис. 2.39). Расстояние между ними определяется периодом дифракционной решетки, образованной кристаллографическими плоскостями.

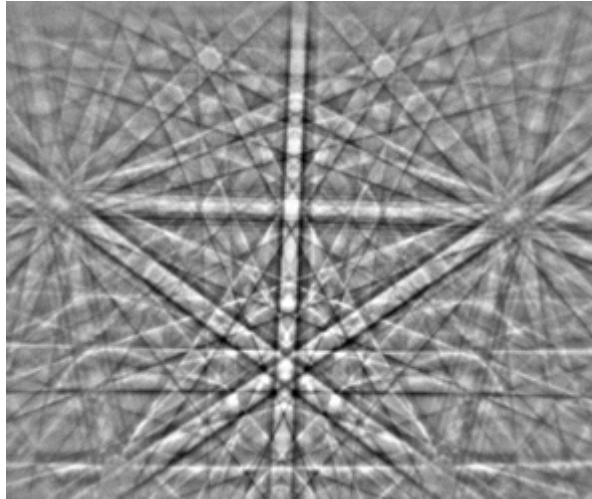


Рис. 2.39. Дифракционная картина –  
линии Кикучи

На самом деле эти полосы являются гиперболами, но в первом приближении они линейны. Это некие регулярные ослабления и усиления диффузного фона, возникают они из-за дифракции электронов первоначально неупруго рассеянных. Т.е. при прохождении электронов по толщине фольги, неупруго рассеянные электроны верхней части фольги могут претерпевать в дальнейшем упругое рассеяние. Далее, эти электроны, оказавшиеся под брегговским углом дифракции, могут претерпевать упругое рассеяние (рис. 2.40.б). Интенсивность этих электронов убывает с увеличением угла рассеяния. Те из лучей, которые первоначально движутся ближе к оптической оси, после рассеяния уходят дальше от оптической оси и на экране дают светлую линию, называемую *избыточной* (луч  $Q$  на рис.2.40.в), и, наоборот, лучи, первоначально движущиеся вдали от оптической оси и поэтому имеющие более слабую интенсивность, после рассеяния будут двигаться вблизи от оптической оси и будут давать темную линию – *дефицитную* (луч  $P$  на рис. 2.40.в).

Интенсивность упруго рассеянных электронов (первоначально неупруго рассеянных) в направлении  $\bar{P}$  и  $\bar{Q}$  разная ( $I_P < I_Q$ , т.к. направление  $P$  располагается под меньшим углом).

$2\Theta$  – угол между направлениями  $\bar{P}$  и  $\bar{Q}$ . Так как толщина фольги очень мала по сравнению с  $L$ , и для очень малых углов  $\text{tg } \Theta \approx \Theta$ ,

$$S/L = 2 \text{tg } \Theta \approx 2\Theta \rightarrow S = 2\Theta L.$$

Таким образом, чтобы проиндцировать светлую Кикучи-линию необходимо найти симметричную ей линию-партнера по отражению от данной плоскости. Можно провести центральную линию между двумя линиями данной пары, тем самым определить положение данной плоскости  $hkl$ .

Из условия дифракции электронов:

$$2d_{HKL} \sin\Theta = \lambda, \text{ при малых углах дифракции: } 2d_{HKL} \Theta = \lambda. \text{ Отсюда } \Theta = \lambda / 2d_{HKL}$$

$$\text{Следовательно, } S = L \lambda / d_{HKL}.$$



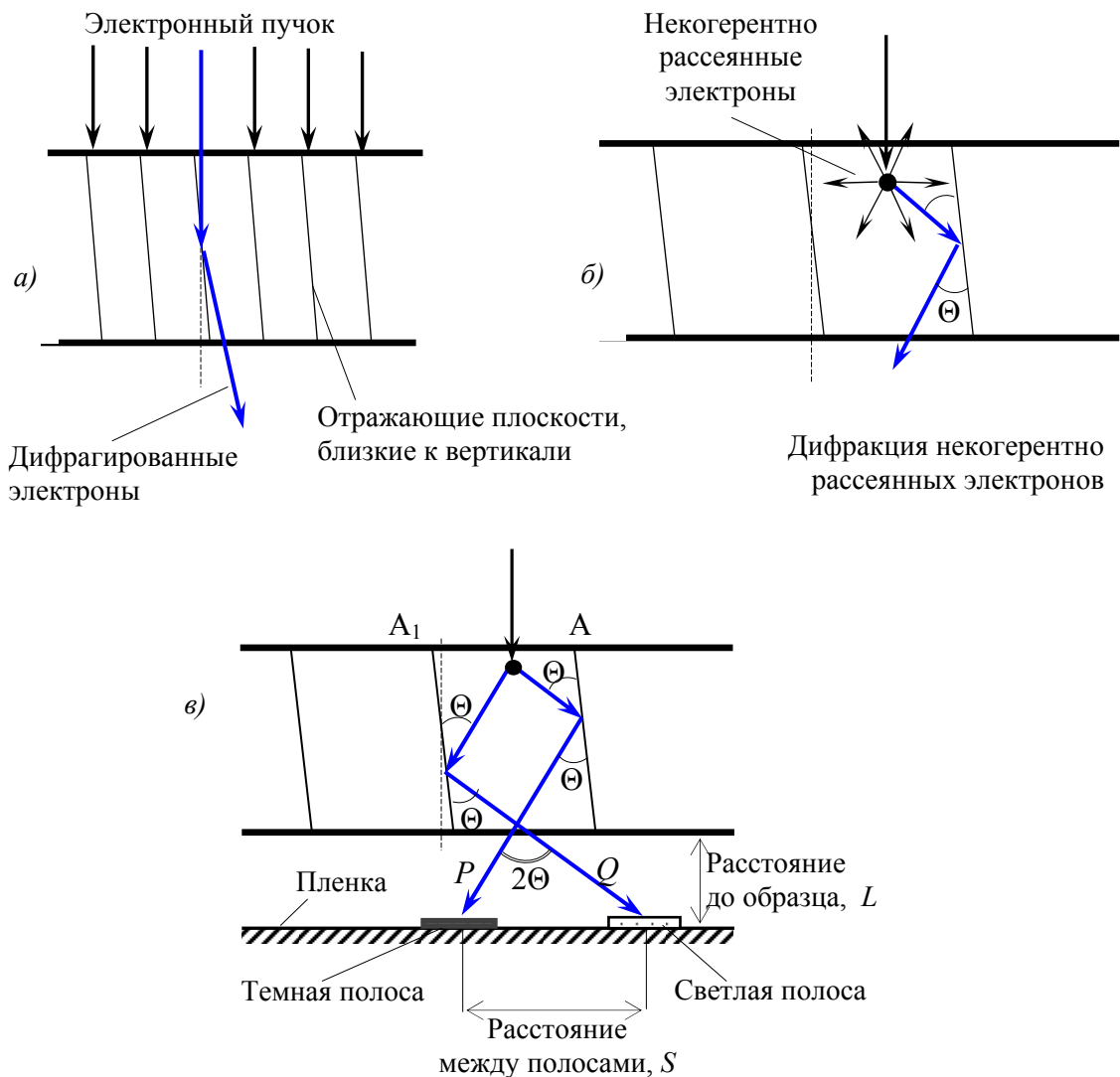


Рис. 2.40. Механизм формирования линий Кикучи: *а* – дифракция электронов первичного пучка на плоскостях с ориентировкой, близкой к вертикали; *б* – дифракция некогерентно рассеянных электронов; *в* – результат взаимодействия когерентно и некогерентно рассеянных электронов

Таким образом по расстоянию между линиями Кикучи, замеренному на электронном изображении, можно рассчитать  $d_{HKL}$  и определить, какие плоскости находятся в отражающем положении (ориентированы близко к вертикали), и таким образом, определить ориентировку кристалла.

## 2.10. ЭЛЕМЕНТЫ ДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ДИФРАКЦИИ

В предположении кинематической теории дифракции образец считался тонким, при этом потерями интенсивности в прямом и дифрагированном пучке пренебрегалось. Вместе с тем, при увеличении толщины образца четкость дифракционной картины уменьшается, а интенсивность падает.

При прохождении электронного пучка через фольгу очень интенсивно идет процесс брегговского рассеяния. При этом:

- а) электрон изменяет свое направление на угол  $2\Theta$  (рис. 2.41.а).
- б) резко снижается интенсивность в направлении первичного пучка.

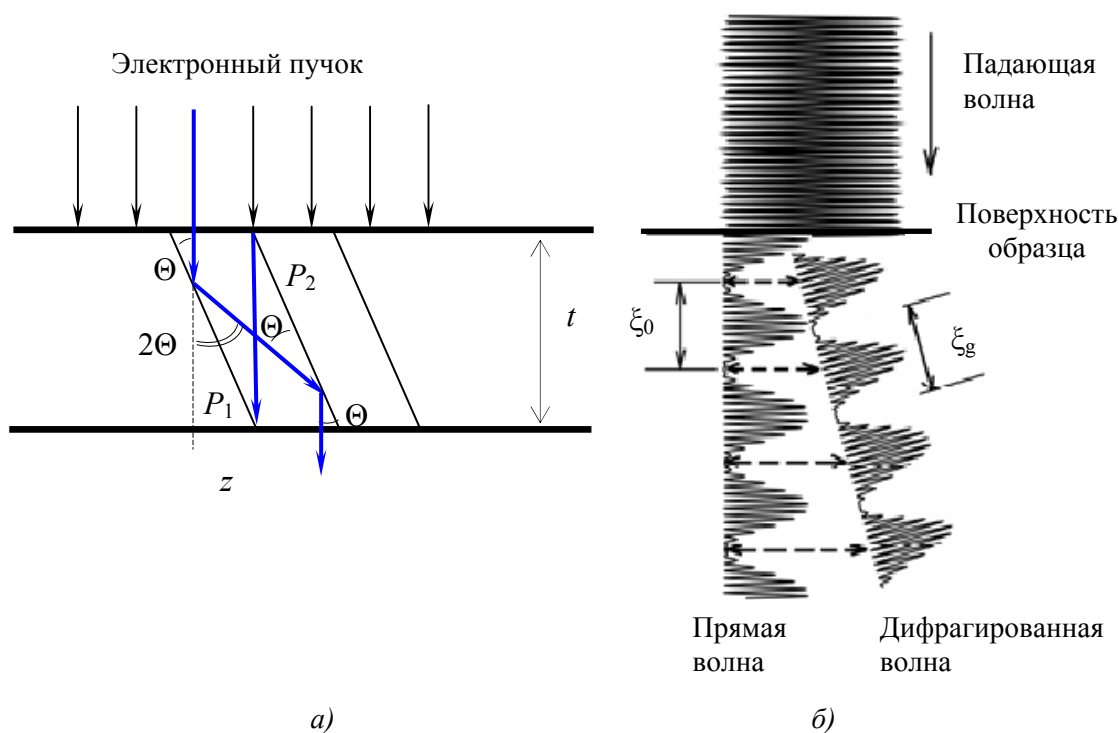


Рис. 2.41. Динамическое рассеяние (а) и перераспределение интенсивности между прямой и дифрагированной волнами (б)

Очевидно, что при распространении электронов по толщине фольги, интенсивность в первоначальном направлении будет все время быстро падать до тех пор, пока все электроны первичного пучка не совершат однократное брегговское рассеяние. Интенсивность первичного пучка станет равна нулю. Это произойдет на глубине полного отражения (ГПО).

Это расстояние зависит от:

- материала (чем больше атомный номер  $z$ , тем более интенсивно идет процесс рассеяния, тем меньше глубина);

- типа отражающих плоскостей (плоскости с бóльшей отражающей способностью дают меньшую глубину, а отражающая способность зависит от плотности упаковки).

Например:

Вещество (ГЦК-реш.)	z	ГПО, Å	
		{111}	{200}*
Al	13	280	530
Cu	29	120	200

\* Плоскость {200} менее плотноупакована.

Т.е. ГПО составляет сотые доли микрометров, толщина фольги – десятки микрометров. После однократного брегговского рассеяния, упруго рассеянные электроны оказываются под брегговским углом к параллельным плоскостям того же типа, и могут претерпеть второе рассеяние (рис. 2.41.а). При этом их направление меняется на первоначальное. Начиная с этого момента, интенсивность первичных электронов начинает возрастать от 0 до первоначального значения (на таком же расстоянии ГПО). Если пренебречь процессами поглощения, то, очевидно, такой процесс при прохождении электронов по толщине фольги повторяется, и интенсивность периодически изменяется (осциллирует). Период такой осцилляции равен двойной глубине полного отражения  $2ГПО$ .

Этот период осцилляции называется экстинкционной длиной  $\xi_g$ .

Эта характеристика определяется:

1. отражающей способностью плоскостей;
2. длиной волны  $\lambda$ ;
3. точностью выполнения условий дифракции (т.е. зависит от некоего вектора  $\bar{S}$

– отклонения отражающих плоскостей от брегговского положения).

Таким образом, *динамический эффект* состоит в непрерывном динамическом изменении интенсивности, как прямого, так и обратного пучка, по мере прохождения через образец. При отсутствии неупругих потерь этот процесс, называемый *экстинкцией*, может продолжаться многократно. Возникает подобие стоячих продольных волн (биений) интенсивности с периодом равным длине экстинкции,  $\xi_0$  для прямого пучка и  $\xi_g$  для дифрагированного (рис. 2.41.б).

Динамическими эффектами можно пренебречь, если толщина образца меньше длины экстинкции. Длина экстинкции служит мерой уменьшения интенсивности пучка с числом пройденных дифрагированным пучком слоев или с толщиной образца. и колеблется от 100 до 1000 Å. Чтобы все электроны претерпели дифракцию, пучок должен пройти примерно только 25 плоскостей. Для сравнения – в случае рентгеновской дифракции число плоскостей должно быть  $\sim 10^4$ . Таким образом, потерями интенсивности в электронной дифракции можно пренебречь только в случае очень тонких кристаллов.

По виду дифракционного контраста можно изучать дефекты кристаллов, границы зерен, дислокации, двойники. Толщина объекта при этом должна составлять  $(5 - 8) \xi_g$ .

### 2.10.1. Эффекты толщины и изгиба – экстинкционные контуры

Дифракционный контраст в идеальном образце возникает по двум причинам: либо толщина образца неоднородна, либо изменяются условия дифракции по ходу луча в образце. Дифракционный контраст изменяется с наклоном, а контраст толщина-плотность – нет.

Образцы в ПЭМ – тонкие, и поэтому, как правило, неоднородны по толщине. Интенсивности осциллируют с глубиной, как схематично показано на рис. 2.42.а. С толщиной изменяется соотношение прямого и дифрагированного пучков. Если клин однородный, получаем полосчатый контраст, параллельный ребру клина (чередование темных и светлых полос). Контраст зависит от  $\sin^2 t$ , т.е. он периодический. Так называемые *контурь толщины* получаются, когда толщина фольги равна  $(n+1/2)\xi g$ .

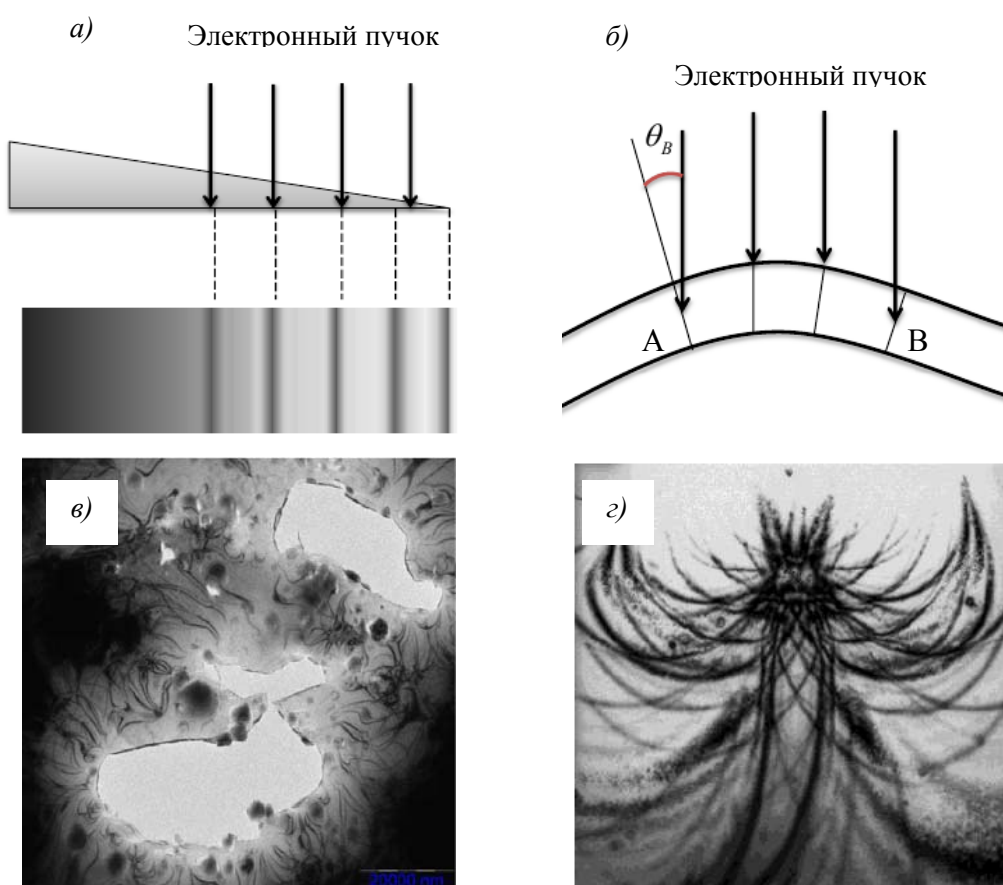


Рис. 2.42. Схема формирования изображения на клиновидной фольге (а) и изогнутом кристалле (б), и примеры толщинного (в) и изгибного (з) контраста

На рис. 2.43 дана иллюстрация к эффекту толщины в дифракционном контрасте, а на рис. 2.42.в приведен пример дифракционного толщинного контраста.

Если фольга однородной толщины, но имеется два соседних кристаллита с наклонной границей, то дифракцию дает только зерно II (в котором имеются плоскости, близкие по ориентировке к вертикали). Изображение будет как при клиновидной толщине (толщинные контуры хорошо видны на границах зерен на рис. 2.44.б).

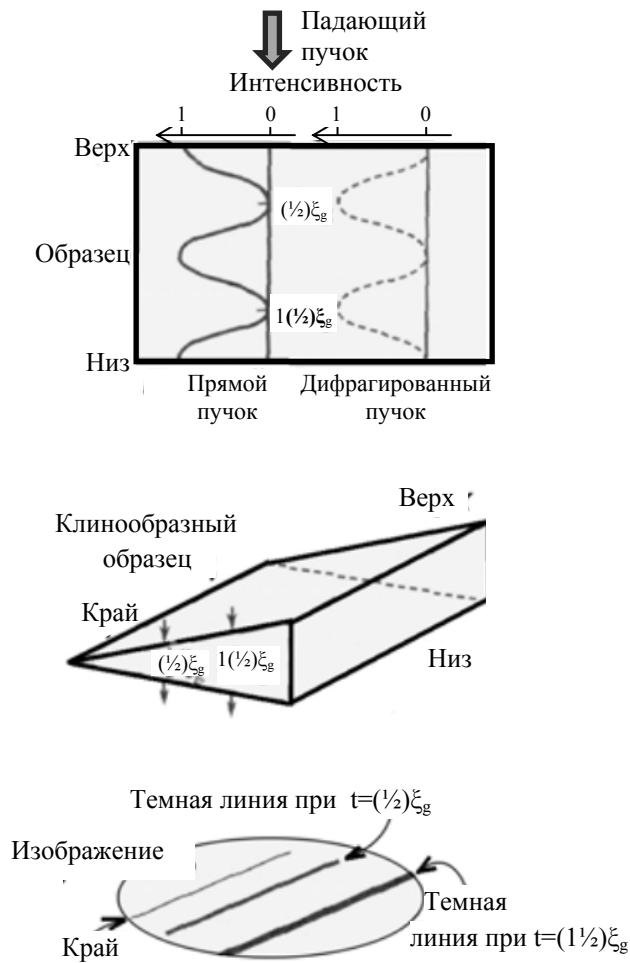


Рис. 2.43. Иллюстрация к эффекту толщины в дифракционном контрасте

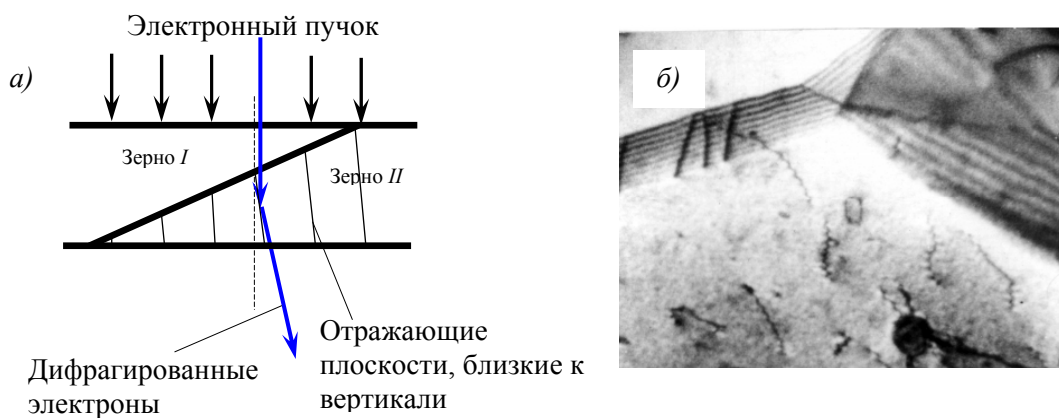


Рис. 2.44. Схема получения толщинного контраста на границе зерен (а) и изображение стыка зерен в фольге стали с малым содержанием углерода (увеличение 50 000) (б)

При изгибе исследуемой фольги однородной толщины возникают *изгибные экстинкционные контуры*, которые наблюдаются в виде тонких криволинейных, часто параллельных темных и светлых полос (рис. 2.42.б,г).

Контраст зависит от  $\sin^2 t$ , т.е. он периодический ( $t$  – толщина фольги).

Контуры изгиба отражают амплитудный (а не фазовый) контраст и возникают, когда данный набор дифрагирующих плоскостей не везде параллелен, не для всех плоскостей выполняется условие Брэгга для дифракции. На рис. 2.42.б плоскости  $hkl$  точно ориентированы вдоль пучка в центре образца, но отклоняются в противоположные стороны по обе стороны от центра так, что в некоторых точках А и В выполняются условия Брэгга и образуются рефлексы. Эти плоскости дадут темные линии. Пример проявления контуров изгиба приведен на рис. 2.42.г.

Характер изгибных контуров показывает:

- ✓ характер распределения ориентации кристаллов в плоскости фольги, особенности разориентировки;
- ✓ смещение участка контура или сдвиг на контуре показывает скачкообразное локальное изменение разориентировки;
- ✓ если на изгибном контуре - излом (скачкообразный характер изменения разориентировки), то это может говорить о наличии дисперсного выделения.

#### 2.10.2. Контраст на электронно-микроскопическом изображении кристаллов с дефектами

В ПЭМ плоские дефекты рассматриваются как граница между двумя различающимися средами. Возможны следующие виды дефектов:

1. Локальные изменения в толщине (определяется рельефом поверхности, наличием пор или несплошностей в виде трещин (рис. 2.45);

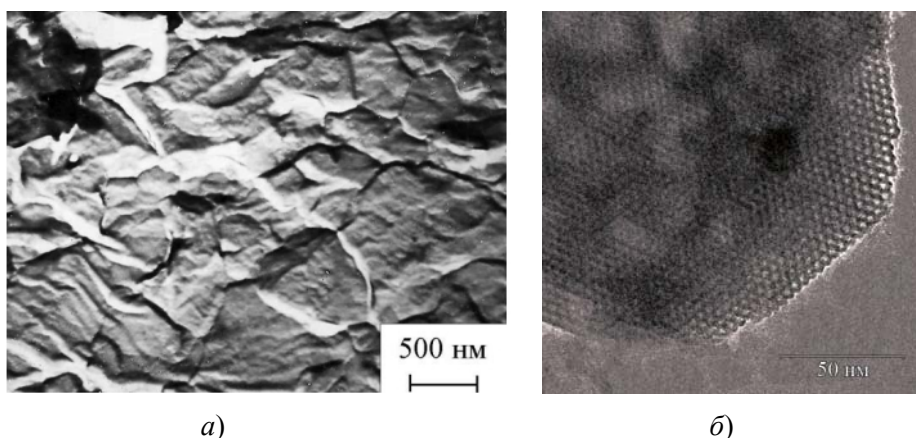


Рис. 2.45. ПЭМ-изображения усталостных микротрещин (а); мезопористого высокоупорядоченного силиката типа МСМ-41 на основе титана, циркония, углеродных материалов (б)

2. группа дефектов, которые вызывают в их области дискретный сдвиг по фазе рассеянных электронов – дефекты упаковки ДУ, двойники (рис.2.46), тонкие пластинчатые выделения каких-то фаз;

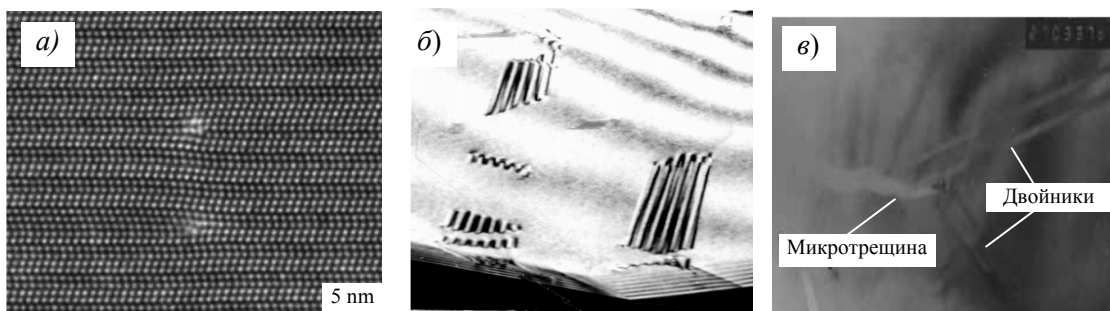


Рис. 2.46. Два встречных ДУ в кристалле SiC (а) – получено методом ПЭМ высокого разрешения; ориентационный контраст (зависит от наклона плоскости дефекта к поверхности фольги) ДУ в сплаве Cu-7%Al, x30 000 (б) – видны толщинные контуры экстинкции; двойниковые ламели в иридиевой фольге (в)

3. группы дефектов, которые вызывают локальные деформации решетки в области наличия дефекта, поля смещения которых убывают с удалением от дефекта (дислокации, мелкодисперсные выделения вторых фаз – не пластинчатые, зонные выделения Гинье-Престона, сопряженные с матрицей, когерентные выделения частиц, точечные дефекты и т.д.).

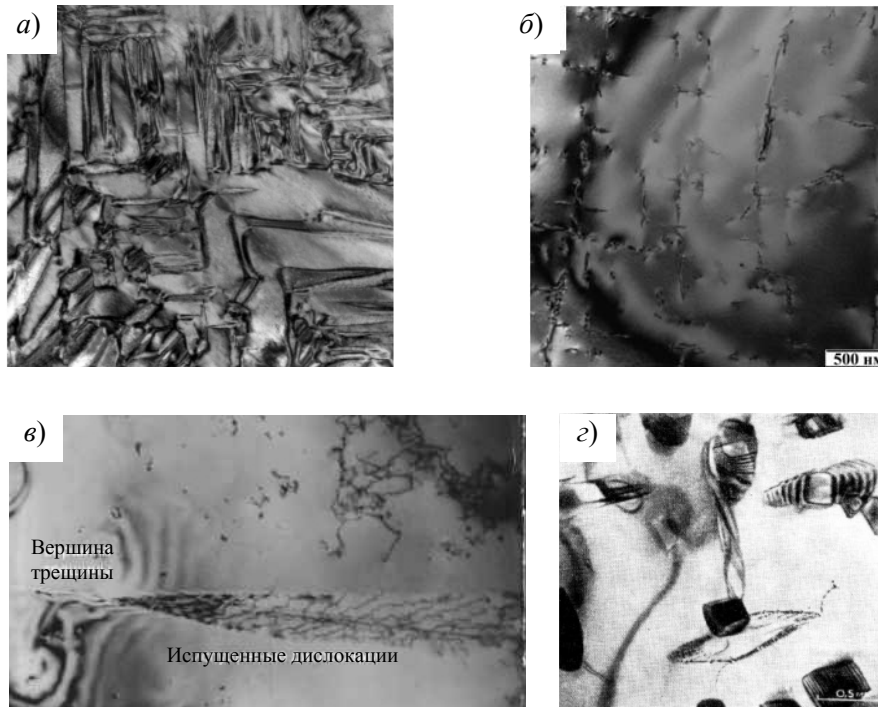


Рис. 2.47. Двойниковая структура (а); зарождение частиц второй фазы (зоны Гинье-Престона) (б); дислокации, испущенные из микротрещины (в); толщинные контуры экстинкции на поверхности сочленения матрицы с частицами NiAl в нержавеющей стали (г)

### 3. ЭЛЕКТРОНОГРАФИЯ

Основным проявлением волновых свойств электронов является их дифракция. Явление дифракции электронов было открыто в 1927 г. К. Девиссоном и Л. Джермером. Дифракционной решеткой для электронов, так же как и для рентгеновских лучей, может служить кристалл. При этом оказывается, что кинематическая теория рассеяния рентгеновских лучей на кристаллах применима и для электронов с поправками на природу взаимодействия и более короткую длину волны.

#### 3.1. ОСНОВНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ДИФРАКЦИИ ЭЛЕКТРОНОВ

1. Электроны рассеиваются электростатическим потенциалом кристаллической решетки, в то время как рентгеновские лучи рассеиваются электронами атомов. Электростатический потенциал меняется в объеме атома более плавно, так как в рассеянии принимает участие весь объем атомов. Отсюда более высокая эффективность рассеяния.

2. Характеристикой рассеяния является атомный фактор рассеяния. Для рентгеновского излучения атомный фактор рассеяния (атомная амплитуда)  $f_{\text{рентг}} \approx 10^{-13}$  м; для электронов –  $f_{\text{эл}} \approx 10^{-10}$  м (т.е. амплитуда на 3 порядка выше). Так как интенсивность рассеяния пропорциональна квадрату амплитуды, то интенсивность такого рассеяния возрастает по сравнению с рентгеновским на 6 порядков.

3. Интенсивность падает с увеличением угла, и это уменьшение гораздо более резкое, чем для рентгеновского излучения. Это сказывается в том, что интенсивность изображения будет резко изменяться с увеличением порядка дифракции. Поэтому на электронограммах нельзя получить отражения высоких порядков.

4. Высокая эффективность рассеяния электронов в кристалле приводит к тому, что в процессах дифракции участвуют очень тонкие слои вещества. Если для рентгеновского излучения толщина эффективного поглощающего слоя составляет в среднем 15-20 мкм, то для электронов это  $n \cdot (10-1000) \text{ \AA}$ .

5. Можно получать электронограммы от частиц с дисперсностью 100-200  $\text{\AA}$ , в то время как в рентгенографии – не менее 2 000-3 000  $\text{\AA}$  (иначе наблюдается сильное размытие дифракционных линий).

6. Амплитуда рассеяния растет с увеличением атомного номера  $Z$  вещества, но более плавно, чем для рентгеновского излучения; даже для легких элементов эти амплитуды достаточно высоки.

Согласно гипотезе де-Бройля длина волны электронов:  $\lambda = \frac{h}{mV} = 0,07-0,04 \text{ \AA}$ ,

где  $h = 6,626 \cdot 10^{-27}$  эрг сек. (постоянная Планка);  $m = 9,109 \cdot 10^{-28}$  (масса электрона);  $e = 4,803 \cdot 10^{-10}$  ед. CGSE (элементарный электрический заряд);  $V$  – скорость электрона, зависящая от величины ускоряющего потенциала  $U$ .

В таблице 3.1 приведены значения длин волн электронов для наиболее часто применяемых значений ускоряющего потенциала. Видно, что длина волны электронов на



два порядка меньше длины волны рентгеновских лучей.

Таблица 3.1

Длины волн электронов для наиболее часто применяемых значений ускоряющего потенциала

$U$ (кВ)	50	80	100	150	200
$\lambda$ (Å)	0,0536	0,0418	0,0370	0,0316	0,0276

### 3.2. ОБРАТНАЯ РЕШЕТКА. УСЛОВИЯ ДИФРАКЦИИ КОРОТКОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА КРИСТАЛЛЕ

Между прямой и обратной решетками можно установить следующие соответствия:

1.  $(aa^*) = (bb^*) = (cc^*) = 1$
2. Произведения типа  $(a^*b) = (a^*c) = (ab^*) = (ac^*) = (bc^*) = (b^*c) = 0$ , что означает, что разноименные векторы прямой и обратной решетки взаимно перпендикулярны.
3. Объем элементарной ячейки равен смешанному произведению осевых векторов.

$$a^* = \frac{[bc]}{V}; b^* = \frac{[ca]}{V}; c^* = \frac{[ab]}{V}; a = \frac{[b^*c^*]}{V^*}; b = \frac{[c^*a^*]}{V^*}; c = \frac{[a^*b^*]}{V^*};$$

4. Вектор обратной решетки  $\mathbf{g}_{hkl}$  перпендикулярен к плоскости  $(hkl)$  прямой решетки и по своей абсолютной величине обратно пропорционален межплоскостному расстоянию  $d_{hkl}$ .

$$|\mathbf{g}_{hkl}| = \frac{1}{d_{hkl}}$$

На рис. 3.1 представлена геометрическая интерпретация условия дифракции в свете обратной решетки и сферы отражения для рентгеновских лучей, когда последняя имеет заметную кривизну.

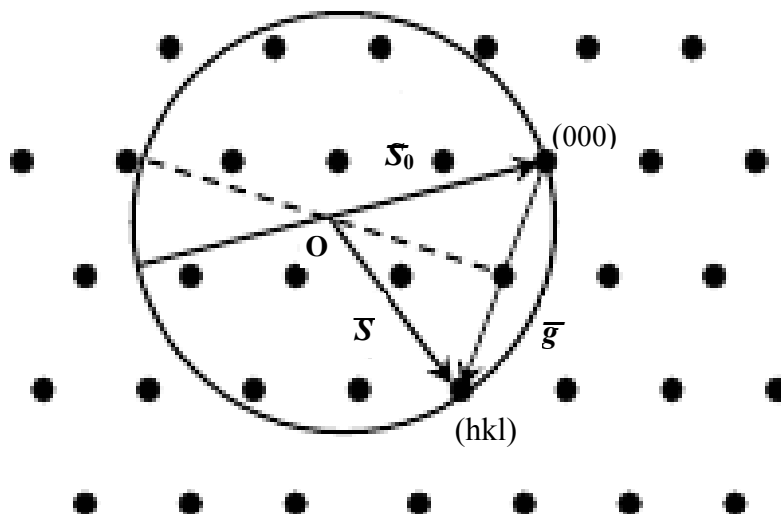


Рис. 3.1. Геометрическая интерпретация условия дифракции в свете обратной решетки

В электронографии, учитывая, что длина волны на два порядка меньше длин волн рентгеновских лучей, радиус сферы отражения велик и с достаточной степенью точности участок сферы отражения, соответствующий малому интервалу углов Вульфа-Брэгга можно считать плоским (рис. 3.2).

Таким образом, электронограмма является плоским сечением обратной решетки, проведенным через начальный узел (000) перпендикулярно падающему пучку в определенном масштабе.

Это определение применимо для всех типов электронограмм и существенно упрощает рассмотрение их геометрии.

### 3.3. ОСНОВНАЯ ФОРМУЛА ЭЛЕКТРОНОГРАФИИ

Представлены схемы дифракции в электронографе (рис. 3.2.а) и обратной решетке (рис. 3.2.б), где  $L$  – расстояние от объекта до фотопластины;  $r$  – расстояние на фотопластине от следа первичного пучка до дифрагированного;  $(hkl)$  – индексы отражающей плоскости;  $\Theta$  – угол Вульфа-Брэгга;  $\mathbf{g}_{hkl}$  – вектор обратной решетки.

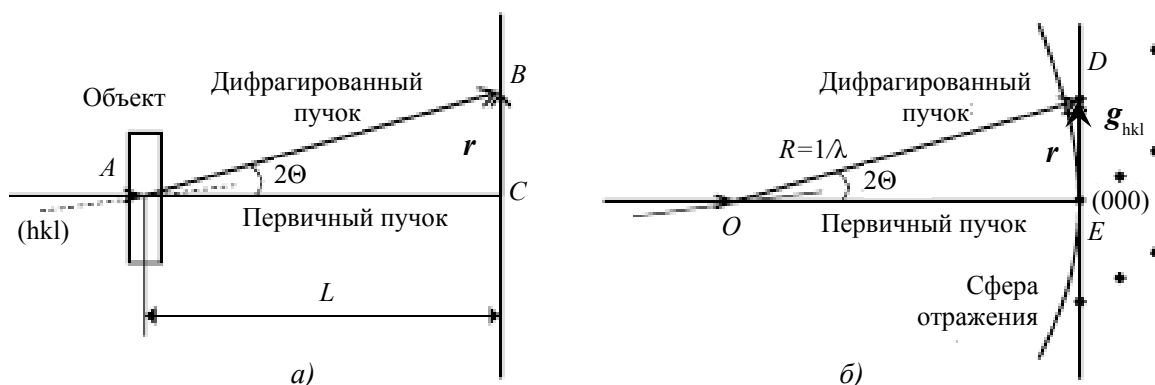


Рис. 3.2. Схема дифракции в электронографе или электронном микроскопе, когда он работает в режиме электронографа (а) и в обратной решетке (б)

Сферу отражения заменяют плоскостью (рис. 3.2.а), треугольники ABC и ODE

подобны, отсюда: 
$$\frac{|\mathbf{g}_{hkl}|}{1/\lambda} = \frac{r}{L}; \quad r = |\mathbf{g}_{hkl}|L\lambda$$

Электронограмма представляет сечение обратной решетки, проходящее через начальный узел (000), в масштабе  $L\lambda$ .

Используя свойство вектора обратной решетки: 
$$|\mathbf{g}_{hkl}| = \frac{1}{d_{hkl}},$$

где  $d_{hkl}$  – межплоскостное расстояние можно записать:

$$2rd_{hkl} = 2L\lambda \text{ – основная формула электронографии.}$$

(На практике удобно измерять  $2r$ , поэтому вводят множитель 2).

$2L\lambda$  является константой прибора при данной величине ускоряющего потенциала. Поскольку длина волны в электронографии строго не определена (зависит от ускоряющего потенциала и его стабилизации), то в случае точных измерений  $2L\lambda$  вычисляется для каждой электронограммы.

Это возможно благодаря использованию эталонного вещества с известным набором межплоскостных расстояний  $d_{hkl}$ . В качестве эталонов могут быть использованы вещества: NaCl, MgO, NH<sub>4</sub>Cl или тонкий слой атомарного металла (например, хрома), напыленный непосредственно на образец (рис. 3.3, таблица 3.2).

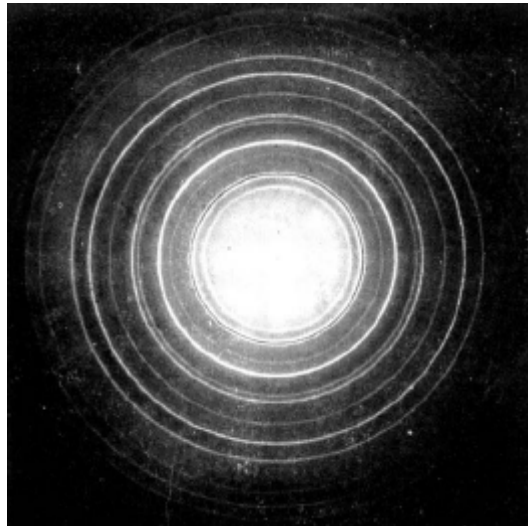


Рис. 3.3. Электронограмма от эталона NaCl

Таблица 3.2

*Значение индексов интерференции и межплоскостные расстояния для используемых эталонов*

NaCl		MgO		NH <sub>4</sub> Cl		Cr	
111	3,25	111	2,42	100	3,85	110	2,052
200	2,815	200	2,10	110	2,72	200	1,436
220	1,99	220	1,485	111	2,22	211	1,172
311	1,695	311	1,266	200	1,92	220	1,014
222	1,626	222	1,213	210	1,72	310	0,909
400	1,408	400	1,05	211	1,57		
331	1,29	331	0,963	220	1,37		
420	1,26	420	0,940	300	1,288		
422	1,15	422	0,937	310	1,221		
		511, 333	0,860	311	1,165		
		440	0,854	222	1,115		

### 3.4. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ТИПЫ ЭЛЕКТРОНОГРАММ

Для получения электронограмм можно использовать просвечивающий микроскоп, настроенный в режиме макро- или микродифракции, используя при этом:

- а) и промежуточную, и проекционную линзы;
- б) только промежуточную линзу;
- в) или убираются все линзы – для получения микродифракции.

Также существуют специальные установки только для исследования дифракционных картин по электронограммам – электронографы.

Электронограф представляет собой источник электронов – пушку с большим диапазоном изменения (ступенчато) энергии электронов и соответствующей длины волны; напряжение меняется с шагом по 50 – 75 – 100 кВ, величина тока при этом не должна быть слишком высокой, чтобы не повредить образец. При недостаточной яркости дифракционной картины надо брать более высокое ускоряющее напряжение или получать более тонкие образцы; из линзовой системы – только две конденсорные линзы, причем фокус второго конденсора находится в плоскости фотопластинки, на которой регистрируется изображение (дифракционная картина). Имеется столик для закрепления образца, причем, он рассчитан на то, что можно использовать тонкую фольгу (на просвет) и массивные образцы (на отражение); возможно перемещение столика в различных направлениях и наклон по отношению к падающему пучку.

Точность определения межплоскостных расстояний вещества при съемке на электронографе несколько выше, чем в ПЭМ, так как возможно получить больший масштаб изображения.

На электронограмме, полученной от кристаллического образца, наблюдаются рефлексы, имеющие форму концентрических окружностей, если образец поликристаллический, или регулярно расположенных дифракционных пятен, если образец является монокристаллом или содержит только несколько маленьких кристаллов. Эти дифракционные максимумы возникают на фоне диффузного рассеяния вблизи центрального пятна.

Электронограмма фиксируется на экране электроннолучевой трубки (ЭЛТ), а затем фотографируется на фотопластинку, или отображается на экране монитора (в современных приборах). Однако следует учесть некоторую специфику. В режиме изображения электронный пучок распределяется по всей площади фотопластинки, в то время как в режиме дифракции он сконцентрирован в центральном пятне электронограммы. Поэтому центральное пятно очень яркое, часто гораздо более интенсивное, чем другие дифракционные пятна или кольца. Для того чтобы центральное пятно не засвечивало прилежащую область фотопластинки, во время экспозиции обычно используется специальная заслонка, которая перекрывает центральный пучок. Она вводится перед началом экспозиции и убирается незадолго до ее конца, в результате чего обеспечивается точная фиксация местоположения центрального пятна.

Различают две методики получения дифракционных картин:

1 – от тонкой фольги при съемке «на просвет».

При съемке на просвет в формировании дифракционной картины участвуют участки фольги площадью  $1-2 \text{ мкм}^2$  (определяются размером селекторной диафрагмы), и соизмеримые, в ряде случаев, с монокристалльными участками. Дифракционная картина представляет собой точечную электронограмму (рис. 3.4.а). Если в материале очень мелкодисперсные кристаллы, так, что освещенная область является не монокристаллом, а поликристаллическим объектом, то получаем характерную дифракционную картину типа дебаеграммы (рис. 3.4.б) – серию дифракционных колец. Толщина образца должна быть не более 10-20 нм.

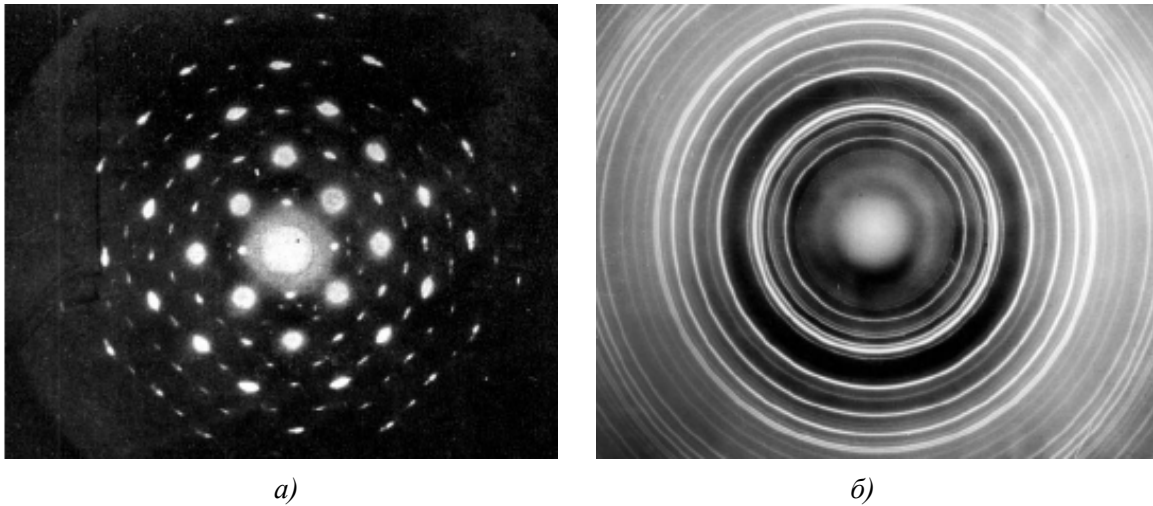


Рис. 3.4. Электронограммы: *а* – от монокристалла (микродифракция);  
*б* – от поликристалла (макродифракция)

Электронограммы от текстур с рефlekсами в виде колец или дуг получаются от закономерно ориентированных на подложке кристалликов, у которых определенная грань параллельна подложке, но сами они беспорядочно распределены по азимуту (рис. 3.5).

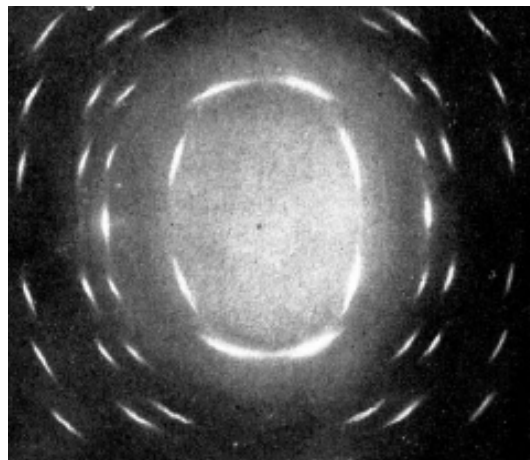


Рис. 3.5. Электронограмма от текстуры

Электроннограммы с Кикучи-линиями получаются от совершенных монокристаллов с большим размером блоков и малой разориентацией (рис. 3.6)

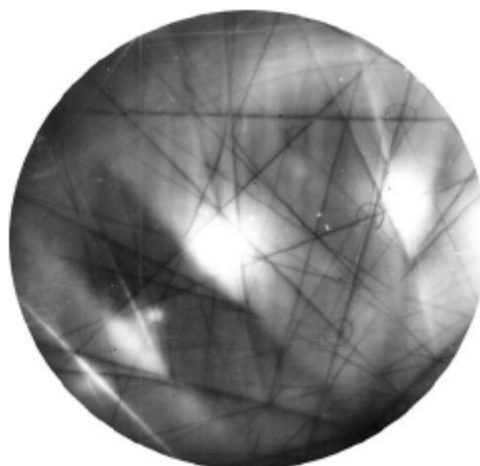


Рис. 3.6. Электроннограмма с линиями Кикучи

2 – от массивного образца «на отражение».

Так как углы дифракции малы, угол между пучком и поверхностью образца должен быть очень маленький – имеем фактически скользящий пучок. При этом необходимо, чтобы дифрагированное излучение попадало в апертуру объективной линзы. Освещается значительная площадь поверхности образца. Такая схема исследований используется для массивных образцов. Дифракционная картина поликристалла выглядит как дебаеграмма, половина которой закрыта (рис. 3.7.а, б). В случае монокристаллического массивного образца – точечная электроннограмма, половина которой закрыта тенью от образца.

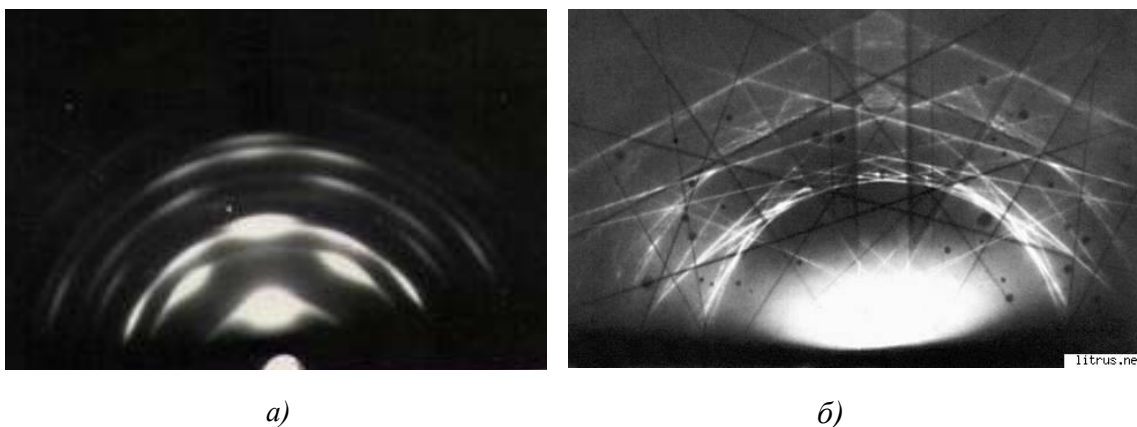


Рис. 3.7. Типичная электроннограмма «на отражение» от поверхности пленки селенида цинка (а) и Кикучи-электроннограмма, полученная методом «на отражение» (симметрично расположены тёмные и светлые Кикучи-линии) (б)

3 – В случае поликристаллических материалов основной интерес представляет получение электроннограммы от дисперсных выделений вторых фаз. Такой образец после полировки подвергают травлению так, чтобы реагенты травителя растворяли только

матрицу. При этом на поверхности образца выделения проявляются в виде микровыступов (рис. 3.8.). Дифракционная картина при скользящем вдоль поверхности образца пучке формируется от этих выступов.

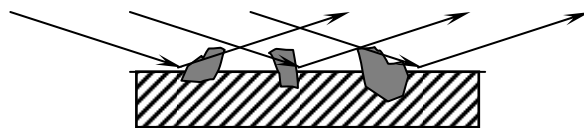


Рис. 3.8. Исследования образца, содержащего дисперсные выделения вторых фаз

Часто получаются электронограммы, являющиеся комбинацией выше перечисленных. Рассмотрим основные типы электронограмм, их геометрию, пользуясь понятием обратной решетки и определением электронограммы.

### 3.5. ТОЧЕЧНЫЕ ЭЛЕКТРОНОГРАММЫ, ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

#### 3.5.1. Образование точечных электронограмм

Обратная решетка идеального монокристалла представляет собой правильную периодическую трехмерную систему узлов. В идеальном случае плоской монохроматической волны и точечной обратной решетки вероятность попадания узлов обратной решетки на сферу отражения очень мала. Однако, в реальных условиях возможно возникновение сразу многочисленных отражений. Причины этого следующие (рис. 3.9):

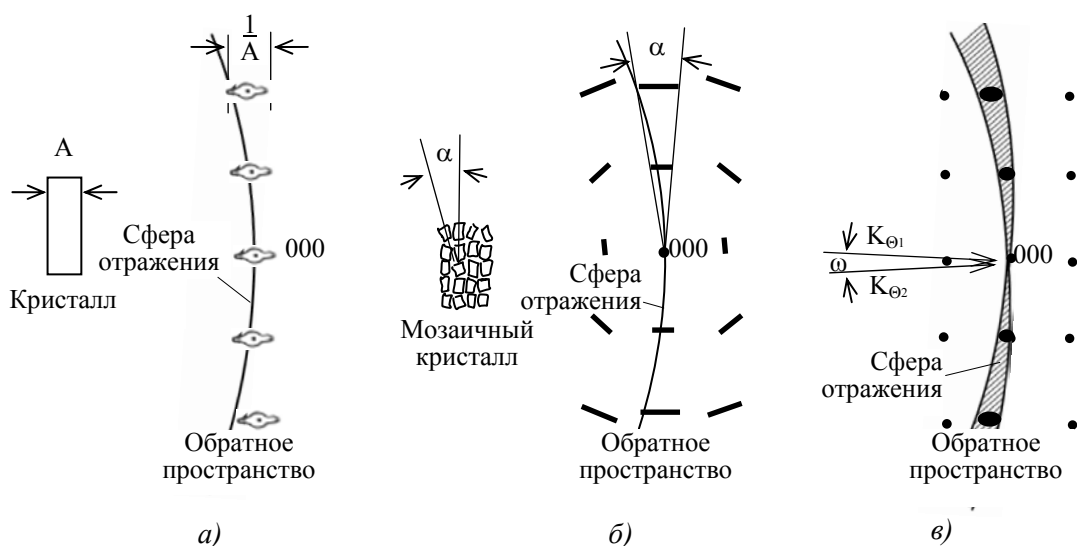


Рис. 3.9. Факторы, влияющие на образование точечных электронограмм. Расширение интерференционных областей вследствие конечных размеров кристаллов (а); вследствие мозаичности кристаллов (б); вследствие расходимости и немонохроматичности первичного пучка (в)

1. конечная величина кристаллитов, что приводит к превращению узлов обратной решетки из точек в области определенного размера и формы;
2. наличие в образце набора кристаллов с той или иной разориентацией, т.е. мозаичность образца, что вызывает соответствующее размытие узлов обратной решетки;
3. Конечная угловая ширина начального пучка.

### 3.5.2. Индицирование точечных электронограмм

Точечные электронограммы в настоящее время используются в структурной электронографии и физическом материаловедении, а также в просвечивающей электронной микроскопии. В первом случае они служат для определения кристаллической структуры вещества, для нахождения элементарной ячейки. В других случаях исследователь чаще всего имеет дело с объектом, структура которого известна, хотя не исключено и появление новых фаз. Во всех случаях исследователь, прежде всего, сталкивается с индицированием электронограмм.

Используя представления об обратном пространстве  $|\mathbf{g}_{hkl}| = \frac{1}{d_{hkl}}$ , которое гласит, что

если уравнение дифракции  $2d \sin\Theta = n\lambda$  выполняется, то узлы обратной решетки лежат на сфере отражения (сфере Эвальда). Наблюдаемые на электронограммах рефлексы – это и есть узлы обратной решетки, лежащие на сфере Эвальда. Размытая точка в центре – нулевой узел обратной решетки, а вектора из него проведенные – вектора обратной решетки  $\bar{\mathbf{g}}_1, \bar{\mathbf{g}}_2, \bar{\mathbf{g}}_3$  (рис. 3.10). Сами рефлексы представляют образы кристаллографических плоскостей с индексами  $hkl$ .

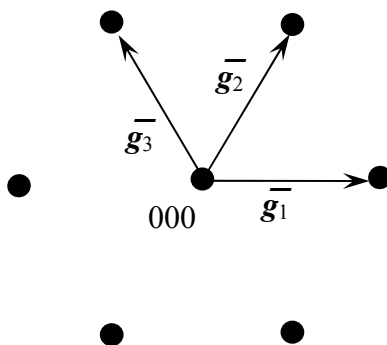


Рис. 3.10. К индицированию электронограммы

При расшифровке электронограмм первой задачей является индицирование этих рефлексов, т.е. присвоение им определенных индексов  $HKL$ .

Исходим из следующих соображений:

1 – из кристаллографии известно выражение, связывающее для кубических решеток параметр  $a$ , межплоскостное расстояние  $d$  и сумму квадратов индексов  $h^2+k^2+l^2$ :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}; \quad (3.1)$$



2 – известно, что в последовательности плоскостей с увеличивающейся суммой квадратов индексов для ОЦК решетки присутствуют плоскости, у которых суммы индексов – четные числа, а у ГЦК решетки – все индексы одинаковой четности;

3 – если составить ряд отношений межплоскостного расстояния первой плоскости к каждой из последующих, на основании выражения (3.1):

$$\frac{d_1}{d_n} = \frac{a\sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)_n}}{a\sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)_1}}. \quad (3.2)$$

Если избавиться от корней, возведя обе части в квадрат, получим:

$$Q_n = \frac{d_1^2}{d_n^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2)_n}{(h^2 + k^2 + l^2)_1} = \frac{\mathbf{g}_n^2}{\mathbf{g}_1^2}, \quad (3.3)$$

где  $d_{hkl} = c \frac{1}{|\mathbf{g}|}$ ,  $|\mathbf{g}|$  – абсолютная величина вектора обратной решетки,  $c$  – постоянная электронографа ( $c = \lambda L$ , где  $L$  – расстояние от образца до экрана);

4 – численные значения этих  $Q_n$  для ОЦК и ГЦК решеток сведены в таблицу 3.3.

Таблица 3.3

Связь индексов дифракции HKL для ОЦК и ГЦК решеток и  $Q_n$

ОЦК			ГЦК		
HKL	$Q_n$	$\sqrt{Q_i}$	HKL	$Q_n$	$\sqrt{Q_i}$
110	1	1,00	111	1,00	1,00
200	2	1,41	200	1,33	1,15
211	3	1,73	220	2,66	1,63
220	4	2,00	311	3,67	1,92
310	5	2,24	222	4,00	2,00
222	6	2,45	400	5,33	2,31
321	7	2,65	331	6,33	2,52
400	8	2,83	420	6,67	2,58
411	9	3,00	422	8,00	2,83
330			333	9,00	3,00
420	10	3,16	511		

5 – измерив вектора обратной решетки на электронограмме, и рассчитав отношение квадратов больших векторов к меньшим, сравниваем полученные величины со значениями во вторых столбцах для решеток ОЦК и ГЦК соответственно (табл. 3.3). Если совпадения нашлись (с учетом некоторого округления) в левой таблице, значит имеем дело с электронограммой от вещества с ОЦК решеткой, если совпадение с правой таблицей – то ГЦК.

Следует учесть, что, так как центральный узел весьма размыт, то точнее будет определять удвоенные значения и делить их пополам (рис. 3.11)

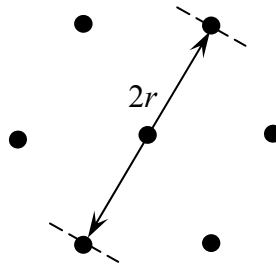


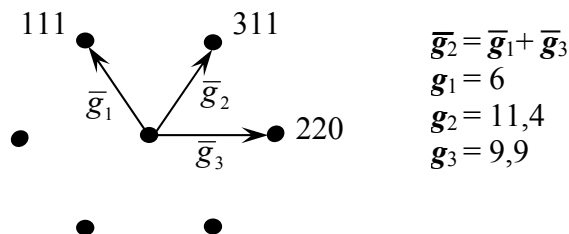
Рис. 3.11. Осуществление замеров длины векторов обратной решетки на электронограмме

Поскольку и сами рефлексы несколько размыты, то полученные величины будут содержать некоторые ошибки, которые увеличатся при возведении в квадрат. Чтобы этого не происходило, в таблице составлен третий столбец, который представляет собой корень квадратный  $\sqrt{Q_k}$ . Следовательно достаточно просто рассчитать отношение векторов  $\frac{g_n}{g_1}$ , а не  $\frac{g_n^2}{g_1^2}$ . Точность расчетов при этом (даже с учетом округлений) повысится.

При совпадении  $\sqrt{Q_k} = \frac{g_n}{g_1}$ , кроме типа кристаллической решетки, можно также определить ориентировочные индексы соответствующих плоскостей.

ПРИМЕР 1

При индицировании электронограмм нужно выбирать для расчета рефлексы так, чтобы геометрическая сумма среднего вектора равнялась бы геометрической сумме двух других.



Определив отношения векторов, получим:

$$\frac{g_2}{g_1} = 1,90;$$

$$\frac{g_3}{g_1} = 1,65;$$

$$\frac{g_1}{g_1} = 1.$$

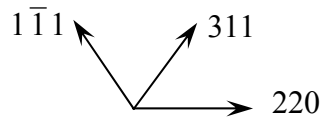
Получили ГЦК решетку.

Рефлекс  $g_2$  имеет индексы 311, рефлекс  $g_3$  – 220, так как округляем 1,90 до 1,92, а 1,65 до 1,63 (см. табл. 3.3). Первая плоскость в ряду ГЦК – 111. Следовательно, рефлекс  $g_1$  соответствует 111.

Уточняем знаки индексов плоскостей. Так как  $\bar{g}_2 = \bar{g}_1 + \bar{g}_3$ , должно соблюдаться три равенства:

$$\begin{cases} h_2 = h_1 + h_3, \\ k_2 = k_1 + k_3, \\ l_2 = l_1 + l_3, \end{cases}$$

Для координаты  $h$  имеем:  $3=1+2$ ; для координаты  $l$ :  $1=1+0$ ; а для координаты  $k$  равенство:  $1=1+2$  не будет иметь место; оно может быть справедливо, если индекс  $k_1$  будет равняться  $\bar{1}$ .



Зная постоянную электронографа  $c=L\lambda$  (длина волны  $\lambda$  определяется величиной ускоряющего напряжения  $U$ , а  $L$  – током конденсорной линзы), можно найти  $d$ , так как

$|\bar{g}_{hkl}| = c \frac{1}{d_{hkl}}$ , где  $d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$ , индексы  $hkl$  известны, следовательно, можно определить параметр решетки  $a$ :

$$a = \frac{\lambda L}{g_{hkl}} \sqrt{H^2 + K^2 + L^2}$$

По электронограмме можно также определить ориентировку фольги по отношению к электронному пучку, а рассчитав ориентировку для двух смежных зерен, можно найти углы их разориентации на границе. Для этого надо вспомнить известные из кристаллографии понятия кристаллографической зоны и оси зоны. Плоскости, пересекающиеся по одному или по параллельным направлениям, относятся к одной кристаллографической зоне.

Оказывается, что рефлексы, наблюдаемые на электронограмме, относятся к одной кристаллографической зоне, а электронный пучок параллелен этой зоне. Поэтому, если определить ось зоны, можно сказать, что кристаллографическая плоскость, лежащая в плоскости фольги, имеет те же индексы  $[HKL]$  (рис. 3.12).

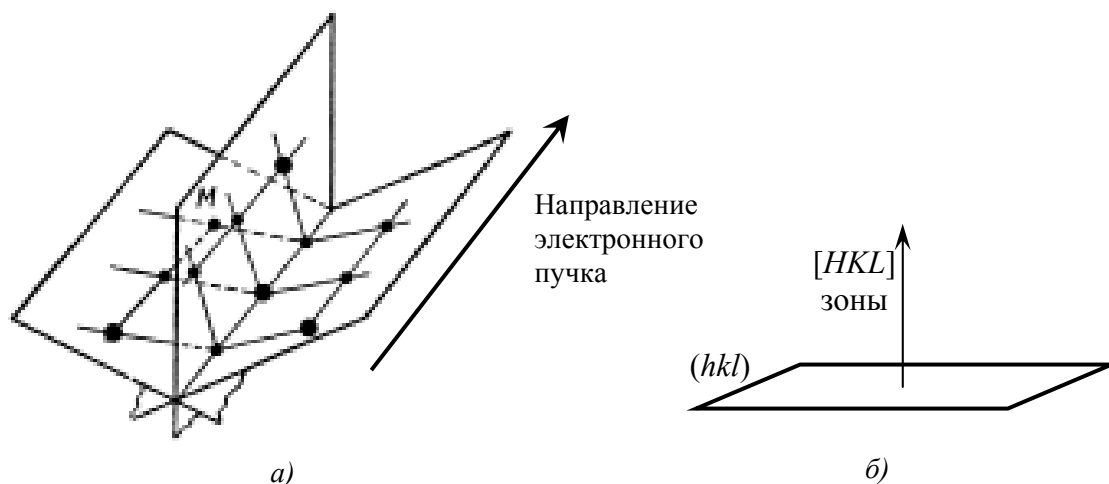


Рис. 3.12. Взаимная ориентировка кристаллографической зоны, фиксируемой на электронограмме, и направления электронного пучка (а); направление плоскости  $HKL$  (б)

Таким образом, точечная электронограмма соответствует отражениям от зоны плоскостей  $(h_n k_n l_n)$  с осью зоны  $[U, V, W]$  параллельной первичному пучку электронов, т.е. выполняется условие зональности:

$$h_n U + k_n V + l_n W = 0;$$

где  $h_n, k_n, l_n$  - индексы электронограммы.

### ПРИМЕР 2

Для определения оси зоны нужно воспользоваться следующим приемом. Записываем дважды в строку индексы интерференции пары плоскостей (см. ПРИМЕР 1) с учетом знаков. Отбросим крайние значения:

$$\begin{array}{c} 1 \bar{1} \quad 1 \quad 1 \quad \bar{1} 1 \\ 3 \bar{1} \quad 1 \quad 3 \quad 1 1 \end{array}$$

Индексы оси зоны будут равны разности попарных перекрестных произведений:

$$u = \bar{1} \cdot 1 - 1 \cdot 1 = -1 - 1 = -2$$

$$v = 1 \cdot 3 - 1 \cdot 1 = 2$$

$$w = 1 \cdot 1 - 3 \cdot \bar{1} = 4$$

Т.е. имеем направление  $[\bar{2}24]$ , если перейти к первому порядку, то  $[\bar{1}12]$ , значит кристаллографическая плоскость, лежащая в плоскости фольги –  $(\bar{1}12)$ .

Для другой пары рефлексов:

$$\begin{array}{c} 1 \bar{1} \quad 1 \quad 1 \quad \bar{1} 1 \\ 2 \bar{2} \quad 0 \quad 2 \quad 2 0 \end{array}, \quad \begin{array}{l} u = \bar{1} \cdot 0 - 2 \cdot 1 = \bar{2} \\ v = 1 \cdot 2 - 0 \cdot 1 = 2 \\ w = 1 \cdot 2 - 2 \cdot \bar{1} = 4 \end{array}, \quad \text{т.е. тоже } [\bar{2}24].$$

Полученные значения могут отличаться знаками, что характеризует направление оси зоны вверх или вниз.

Для индирования трех диаметральных рефлексов нужно приписать им те же индексы, что и у ранее определенных, изменив не менее одного знака над символом, а возможно и поменять порядок написания этих индексов (например, 220 на 022). При этом должно выполняться правило: символы  $HKL$  среднего рефлекса (с учетом его знака) должны быть равны сумме двух других.

Для индирования 7-го и 8-го, а также 9-го и 10-го рефлексов необходимо оценить длину соответствующего вектора обратной решетки и сравнить ее с ранее определенными (расположенными от него справа и слева). Если длина его больше двух соседних, то можно предположить, что рефлекс имеет индексы следующие по порядку в таблице 3.3, в зависимости от типа решетки, а затем, пользуясь тем же правилом геометрической суммы подобрать знаки индексов. Если равенство не имеет место при всех возможных перестановках, взять следующее значение индексов и повторить операцию подбора.

### ПРИМЕР 3

Индирование и определение ориентировки кристалла.

Процедура построения:

1. Выбирают два узла с малыми индексами  $(h_1k_1l_1)$  и  $(h_2k_2l_2)$ , удовлетворяющие условию зональности и закону погасания. Узел  $(h_1-h_2, k_1-k_2, l_1-l_2)$  также будет принадлежать данной плоскости обратной решетки.

Векторы обратной решетки, соответствующие этим трем узлам, можно изобразить в виде треугольника  $OPQ$  (рис. 3.13). Величины их  $|\vec{g}|_{hkl} = c \frac{1}{d_{hkl}}$  получаются из соответствующих значений межплоскостных расстояний  $d_{hkl}$  (следует учесть масштаб электронограммы  $2L\lambda$ ). Угол  $\varphi$  между векторами  $(\mathbf{H}_{hkl})_1$  и  $(\mathbf{H}_{hkl})_2$  определяется как угол между соответствующими плоскостями прямой решетки.

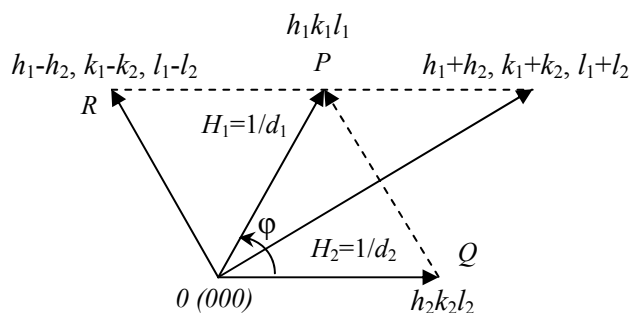


Рис. 3.13. Векторы обратной решетки

Для кубической решетки:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}; \quad \cos \varphi = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2}{\sqrt{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2} \cdot \sqrt{h_2^2 + k_2^2 + l_2^2}}.$$

Для кубических кристаллов результат упрощается вследствие того, что векторы обратной решетки пропорциональны  $(h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)^{1/2}$ . Поэтому в параллелограмме  $ORPQ$  точки  $P$ ,  $Q$  и  $R$  отвечают соответственно узлам  $(h_1 k_1 l_1)$ ,  $(h_2 k_2 l_2)$  и  $(h_1 - h_2, k_1 - k_2, l_1 - l_2)$ . С учетом всех этих факторов производится полное индцирование плоскости  $(U, V, W)$  обратной решетки.

Для кубических кристаллов два первоначальных узла с малыми индексами нужно выбирать так, чтобы вектора  $\mathbf{H}_1$  и  $\mathbf{H}_2$  были перпендикулярны, т.е. соблюдалось условие  $\mathbf{h}_1 \times \mathbf{h}_2 + \mathbf{k}_1 \times \mathbf{k}_2 + \mathbf{l}_1 \times \mathbf{l}_2 = 0$ .

2. На применении условия зональности основана другая задача, возникающая в электронографии и электронной микроскопии, когда необходимо определить ориентацию кристалла относительно электронного пучка.

Так как вещество известно, зная набор межплоскостных расстояний  $\{d_{hkl}\}$ , двум рефлексам приписываем индексы  $(h_1 k_1 l_1)$  и  $(h_2 k_2 l_2)$  (индексы можно проверить, измеряя угол  $\varphi$  между векторами обратной решетки проиндцированных рефлексов). Тогда для каждого рефлекса справедливо:

$$h_1 U + k_1 V + l_1 W = 0$$

$$h_2 U + k_2 V + l_2 W = 0$$

и

$$(U, V, W) = \left( \begin{array}{c|c|c} k_1 & l_1 & l_1 \\ \hline k_2 & l_2 & l_2 \end{array} \middle| \begin{array}{c|c} h_1 & h_1 \\ \hline h_2 & h_2 \end{array} \middle| \begin{array}{c} k_1 \\ k_2 \end{array} \right) = (k_1 l_2 - k_2 l_1, l_1 h_2 - l_2 h_1, h_1 k_2 - h_2 k_1).$$

Это выражение непосредственно задает направление  $[U, V, W]$ , которое параллельно электронному пучку, т.е. задает ориентировку кристалла.

### 3.6. ОСНОВНЫЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ЭЛЕКТРОНОГРАФИИ

Области применение электронографии в материаловедении определяются особенностями взаимодействия быстрых электронов с веществом.

1. Определение положения атомов С и N в карбидах и нитридах. Атомная функция рассеяния электронов слабее зависит от атомного номера элемента, чем для рентгеновских лучей. Поэтому положение (базис) атомов с малым  $z$  (в частности углерода и азота) сильнее влияет на интенсивность интерференционных максимумов на электронограмме, чем на рентгенограмме. По электронограмме, следовательно, возможно определение кристаллической структуры карбидов и нитридов металлов с «средним» значением атомного номера (Ti, Mn, Fe, Co, Ni, Nb, Mo и других).

Так, рентгеновское изучение  $\epsilon$ -фазы системы Fe-N показало, что в этой фазе, имеющей очень широкую область гомогенности на диаграмме состояния, атомы железа образуют компактную гексагональную подрешетку. Положение атомов азота из-за их малой рассеивающей способности (по

сравнению с железом) по отношению к рентгеновским лучам установить рентгенографически не удалось.

По результатам электронографических исследований было обнаружено, что в зависимости от содержания азота и температуры образования нитрида возможны неупорядоченное и три типа упорядоченного размещения неметаллических атомов. Таким образом, фазовое поле  $\epsilon$ -фазы на диаграмме следует разбить на четыре поля с соответствующими двухфазными областями между ними. С помощью изучения электронной дифракции также определены структуры нитридов Co, Nb, Mo и некоторых других металлов.

2. Исследование дисперсных объектов. Известно, что ширина максимумов (линий) на дифракционной картине обратно пропорциональна размеру кристаллитов (блоков, субзерен) и прямо пропорциональна длине волны. Сильное размытие линий при рентгеновской дифракции на объектах с размером кристаллических частиц менее 5 нм не позволяет провести измерение интенсивности и углового положения линий с приемлемой точностью, а иногда вообще такие фазы определяются как «рентгеноаморфные». Малая длина волны быстрых электронов (в 40÷50 раз меньше длины волны рентгеновского излучения, используемого в рентгеноструктурном анализе) дает возможность получать четкую дифракционную картину и изучать структуру фаз с размером частиц от 1-2 нм.

Так из-за высокой дисперсности карбида, выделившегося при низкотемпературном отпуске мартенсита закаленной стали однозначная расшифровка его структуры с помощью рентгеновской дифракции была крайне затруднительной. При электронографическом исследовании удалось установить, что металлические атомы в карбиде образуют гексагональную компактную подрешетку, а атомы углерода занимают хаотически часть ее октаэдрических пор ( $\epsilon$ -карбид).

3. Изучение структуры тонких пленок, покрытий и поверхностного слоя. Малая проникающая способность и малая толщина слоя, необходимая для создания дифракционной картины достаточной интенсивности, обеспечивают широкое применение электронографии для изучения нанесенных на поверхность тонких пленок или самого поверхностного слоя. Имеется много работ по изучению фазового состава, наличия окисных пленок, структуры и субструктуры (дефектности) поверхности, а также тонких пленок полупроводниковых материалов, полученных путем эпитаксиального роста.

Было обнаружено, что многие ОЦК-металлы (V, Cr, Mo и другие), полученные в виде пленок толщиной 5-7 нм конденсацией на подложку в вакууме имеют ГЦК структуру. Электронографически было показано образование аморфного слоя толщиной около 10 нм на поверхности металла при механической полировке и трении с нагрузкой. Успешно использовали электронографический анализ для изучения начальных стадий окисления Ti, Zr, Nb.

4. Исследование быстропротекающих процессов и неравновесных фаз. Высокая интенсивность линий при дифракции электронов позволяет наблюдать дифракционную картину визуально на экране или быстро (за секунды!) регистрировать ее на пленку или на компьютере при одновременном наблюдении на мониторе. Это дает возможность изучать фазовые и структурные изменения *in situ* («на месте»), то есть непосредственно при воздействии на объект в камере (нагрев, охлаждение, деформация, взаимодействие с газовой атмосферой заданного состава и т.п.). Таким же образом возможно изучать фазы, которые

неустойчивы в нормальных условиях, но стабильны (или метастабильны) в условиях эксперимента, проводимого в электронографе.

К недостаткам электронографии относится малая точность определения межплоскостных расстояний (погрешность достигает  $0,01 \text{ \AA}$ ), а также влияние большого числа факторов на интенсивность колец (рефлексов) и малая точность ее определения, в результате чего возникают затруднения при структурном анализе

## 2.11. ГЛАВНЫЕ ДОСТОИНСТВА ПЭМ

К достоинствам ПЭМ относятся:

1. высокая разрешающая способность, возможная из-за очень малой длины волн электронов, ускоренных высоким напряжением. С помощью ПЭМ можно различать точки, отстоящие друг от друга на расстоянии долей нанометра;

2. возможность анализа физической природы и количественных оценок дефектов кристаллов и других структурных элементов в силу дифракционной природы контраста на электронно-микроскопических изображениях;

3. уникальная возможность исследовать одновременно изображение (морфологию) и кристаллографические характеристики структуры;

4. высокая интенсивность электронного излучения, прошедшего через образец, позволяющая достаточно хорошо наблюдать и быстро регистрировать полученные изображения;

5. большая глубина резкости, т. е. возможность одновременного изображения элементов структуры, находящейся в образце на различной глубине. Это достоинство позволяет также широко использовать электронную микроскопию для исследования шероховатых поверхностей на отражение и с помощью реплик (слепков) на просвет.

Вся информация об объекте, освещаемом электронным пучком, заложена в тех изменениях, которые он претерпевает при взаимодействии с веществом. Малая, даже по сравнению с межатомным расстоянием, длина волны электрона ( $10^{-3} \text{ нм}$ ) дает основание считать, что в электронном пучке, рассеянном на кристалле, содержится информация о:

- расположении атомов в решетке,
- принадлежности атомов тому или иному элементу,
- несовершенствах кристаллического строения на атомном и более грубом уровнях.



## 4. СКАНИРУЮЩАЯ (РАСТРОВАЯ) ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ (РЭМ)

### 4.1. ПРИНЦИП РАБОТЫ РАСТРОВОГО ЭЛЕКТРОННОГО МИКРОСКОПА

Сканирующий растровый электронный микроскоп (РЭМ) создает изображение, максимально близкое к тому, что мы видим глазами. Это связано с тем, что глубина резкости микроскопа намного больше его разрешения в поперечном направлении, что характерно и для изображения, создаваемого человеческим глазом. Если изображение в оптическом или в просвечивающем электронном микроскопе является «плоскостным», то в растровом электронном микроскопе создается изображение, похожее на игру света и тени на возвышениях и углублениях (рис. 4.1)

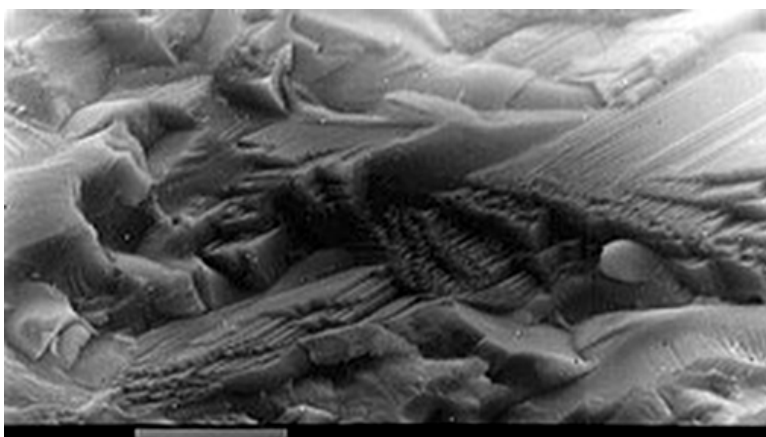


Рис. 4.1. Фрагмент РЭМ-изображения поверхности излома эвтектического композита на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$

При этом существенно проще, чем в ПЭМ процесс приготовления образцов для исследования. При диаметре пучка, например, 3 нм обеспечивается разрешающая способность приблизительно 4 нм при увеличении  $\times 1\,000\,000$ . Изображения, которые формируются в режиме наблюдения вторичных электронов, имеют значительный контраст и глубину резкости до 50-70 мкм. Это позволяет легко исследовать изломы поверхностей и другие рельефные объекты. РЭМы часто комплектуются приставками для микрорентгеноспектрального анализа, позволяющими производить качественный и количественный элементный анализ наблюдаемых фаз, а также изучать картины распределения большинства элементов по площади поверхности образца.

В растровом электронном микроскопе изображение объекта формируется последовательно по точкам и является результатом взаимодействия электронного пучка (зонда) с поверхностью образца. Каждая точка образца последовательно облучается сфокусированным электронным пучком, который перемещается по исследуемой поверхности подобно сканированию электронного луча в телевизионных системах. Под воздействием электронов пучка происходит ряд процессов, характерных для данного материала и его структуры. К их числу относятся поглощение и рассеяние первичных электронов, испускание (эмиссия) вторичных электронов, появление Оже-электронов, возникновение рентгеновского излучения, а также наличие электронов, отраженных назад и

прошедших сквозь объект (в случае тонких объектов) (рис. 4.2). В ряде специальных случаев (люминесцирующие материалы, полупроводники) возникает также световое излучение.

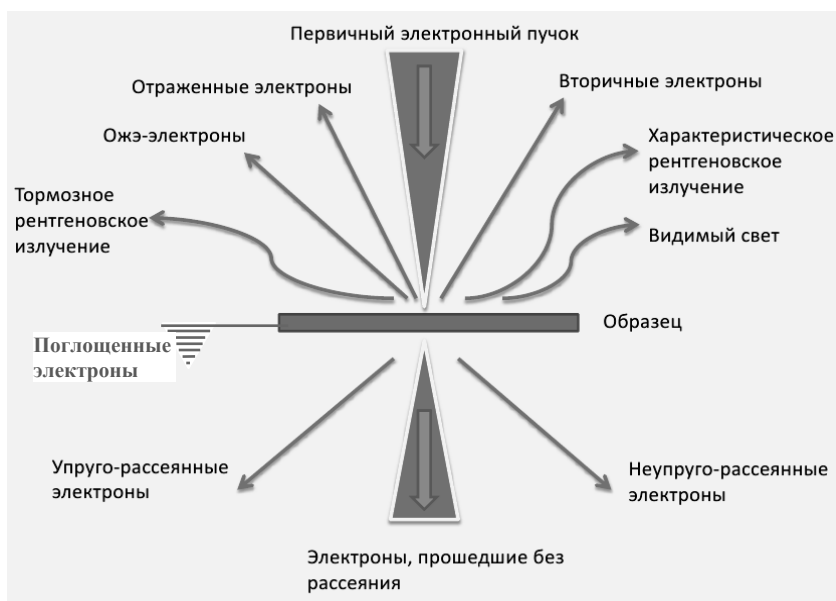


Рис. 4.2. Виды взаимодействия электронного пучка в растровой электронной микроскопии с веществом

Регистрация электронов, выходящих из объекта, а также других видов излучения (рентгеновского, светового) дает информацию о различных свойствах микроучастков изучаемого объекта. Соответственно этому системы индикации и другие элементы растровых микроскопов различаются в зависимости от вида регистрируемого излучения.

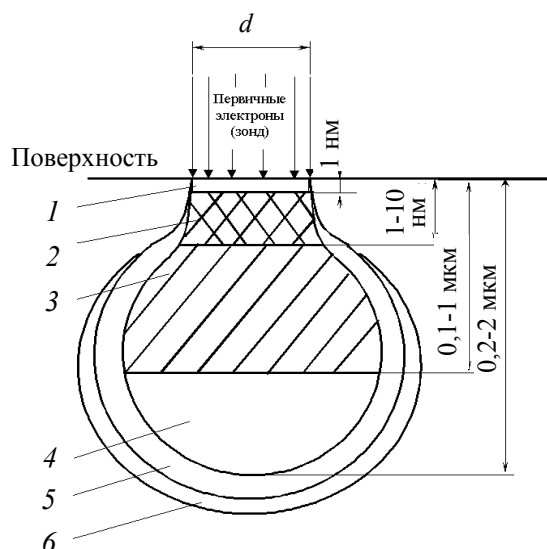


Рис. 4.3. Области сигналов и пространственное разрешение при облучении поверхности объекта потоком электронов.

Области генерации: 1 – Оже-электронов, 2 – вторичных электронов, 3 – отраженных электронов, 4 – характеристического рентгеновского излучения, 5 – тормозного рентгеновского излучения, 6 – флуоресценции.

При проникновении первичных электронов в образец они рассеиваются во всех направлениях, поэтому внутри образца происходит расширение пучка электронов. Участок образца, в котором первичные электроны тормозятся до энергии  $E=0$ , имеет грушевидную форму (рис. 4.3). Боковое расширение электронного пучка в образце в этом случае имеет величину от 1 до 2 мкм, даже когда зонд имеет диаметр 10 нм. Расхождение электронов приводит к тому, что площадь выхода на поверхность образца электронов будет больше фокуса электронного пучка. В связи с этим процессы рассеивания электронов внутри образца оказывают большое влияние на разрешающую способность изображений, получаемых в отраженных, вторичных и поглощенных электронах.

В растровом электронном микроскопе можно исследовать топографию неоднородностей дефектов и состояния поверхности: например, топологию поверхности (границы зерен, поры, трещины, неоднородности состава и др.) – в отраженных или вторичных электронах; распределение элементного состава по поверхности образца – в характеристическом рентгеновском излучении; распределение донорных или акцепторных центров – по величине поглощенного тока; топографию магнитной доменной структуры – во вторичных электронах и пр.

## 4.2. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА С ВЕЩЕСТВОМ

### 4.2.1. Отраженные (обратно рассеянные) электроны (BSE)

*Отраженные электроны* образуются при рассеивании первичных электронов на большие (до  $90^\circ$ ) углы в результате однократного упругого рассеивания или в результате многократного рассеивания на малые углы. В конечном итоге первичные электроны, испытав ряд взаимодействий с атомами образца и теряя при этом энергию, изменяют траекторию своего движения и покидают поверхность образца. Размеры области генерации отраженных электронов (рис. 4.3.3) значительны и зависят от длины пробега электронов в материале образца. Протяженность области возрастает с увеличением ускоряющего первичные электроны напряжения и уменьшения среднего атомного номера  $Z$  элементов, входящих в состав образца. Протяженность области может изменяться от 0,1 до 1 мкм. Электроны, потерявшие в процессе отражения часть энергии, покидают образец на относительно больших расстояниях от места попадания электронного зонда. Соответственно сечение, с которого получают сигнал, будет существенно больше сечения зонда.

Поэтому разрешение РЭМ в режиме регистрации отраженных электронов небольшое и изменяется от десятков нанометров при работе с невысокими ускоряющими напряжениями и тяжелыми материалами до сотен нанометров при работе с большими ускоряющими напряжениями и легкими материалами. Важной особенностью эмиссии отраженных электронов является ее зависимость от атомного номера элементов. Если атомный номер атомов материала в точке падения первичного пучка электронов мал (легкие атомы), то образуется меньшее количество отраженных электронов с малым запасом энергии. В областях образца, содержащих высокую концентрацию атомов с большим атомным номером

(тяжелые атомы), большее число электронов отражается от этих атомов и на меньшей глубине в образце, поэтому потери энергии при их движении к поверхности меньше. Эти закономерности используются при получении изображений в отраженных электронах.

#### 4.2.2. Вторичные электроны (SE)

Первичные электроны, проникающие в образец, взаимодействуют с электронами внешних оболочек атомов объекта, передавая им часть своей энергии. Происходит ионизация атомов образца. Высвобождающиеся в этом случае электроны могут покинуть образец и быть выявлены в виде *вторичных электронов*. Они характеризуются очень малой энергией до 50 эВ и поэтому выходят из участков образца очень близких к поверхности (рис. 4.3.2). Глубина слоя, дающего вторичные электроны, составляет 1...10 нм. В пределах этого слоя рассеивание электронов пренебрежимо мало, и поэтому при получении изображений во вторичных электронах разрешающая способность определяется прежде всего диаметром первичного зонда. Вторичные электроны обеспечивают максимальную в сравнении с другими сигналами разрешающую способность порядка 5 - 10 нм. Поэтому они являются в РЭМ главным источником информации для получения изображения поверхности объекта, и именно для этого случая приводятся паспортные характеристики прибора. Количество образующихся вторичных электронов слабо зависит от атомного номера элемента. Основным параметром, определяющим выход вторичных электронов, является угол падения пучка первичных электронов на поверхность объекта. Таким образом, вариации наклона микроучастков поверхности вызывают резко выраженные изменения в выходе вторичных электронов. Этот эффект используется для получения информации о топографии поверхности. С целью увеличения эмиссии вторичных электронов часто образец устанавливается под углом к оси зонда. При этом будет ухудшаться резкость изображения – его размытее по краям. Для ее исправления в РЭМ предусмотрена система компенсации угла наклона. Метод наклона образца применяют при исследовании плоских объектов (металлографических шлифов и др.). Для образцов с сильно развитым рельефом полностью провести коррекцию угла наклона не удастся.

#### 4.2.3. Поглощенные электроны

При воздействии зонда часть генерируемых электронов остается в объеме образца. Так, при энергиях первичного пучка 10...20 кэВ примерно 50% от общего числа образующихся вторичных и отраженных электронов достигают поверхности образца и покидают ее. Оставшиеся электроны образуют *ток поглощенных электронов*. Его величина равна разности между током зонда и токами отраженных и вторичных электронов. Эта разность является сигналом для получения изображения, на которое оказывают влияние как топографический, так и композиционный эффекты.

Поглощенные электроны генерируются в большом объеме (рис. 4.3). Разрешающая способность при получении изображений в этом случае имеет такой же порядок, как и для отраженных электронов. Данный метод получения изображений используется редко из-за малой разрешающей способности.

### 4.3. УСТРОЙСТВО И РАБОТА РЭМ

#### 4.3.1. Принцип действия РЭМ

Схема растрового электронного микроскопа приведена на рис. 4.4 состоит из следующих основных узлов: электронной пушки 1...3, эмитирующей электроны; электронно-оптической системы 4...10, формирующей электронный зонд и обеспечивающей его сканирование на поверхности образца 12; системы, формирующей изображение 11...17. Электромагнитных линз для увеличения изображения объекта не используется.

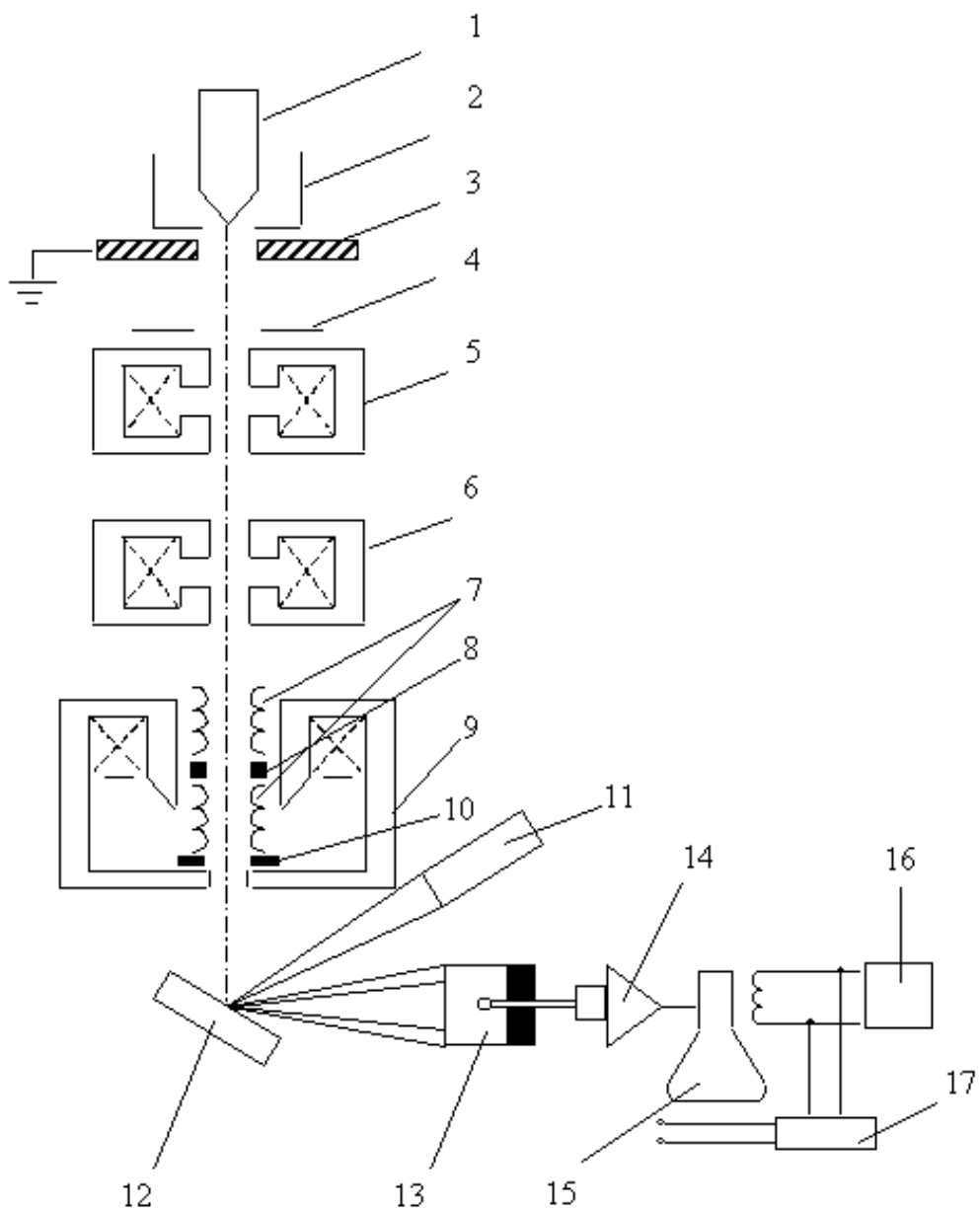


Рис. 4.4. Схема растрового электронного микроскопа

РЭМ имеет вакуумную камеру, которая служит для создания необходимого разрежения ( $\sim 10^{-5}$  мм. рт. ст.) в рабочем объеме электронной пушки и электронно-оптической системы. Составными частями микроскопа являются механические узлы (шлюзы, гониометрический стол и т.д.), обеспечивающие установку и перемещение образца.

Электронная пушка состоит из катода 1, цилиндра Венельта (фокусирующего электрода) 2 и анода 3. Обычно в качестве катода используется вольфрамовая V-образная проволока, согнутая под углом (рис. 4.5) или гексаборид лантана  $LaB_6$  и др. При нагреве катода прямым пропусканием тока происходит термоэмиссия электронов. Электроны ускоряются напряжением, приложенным между катодом и анодом, которое можно изменять

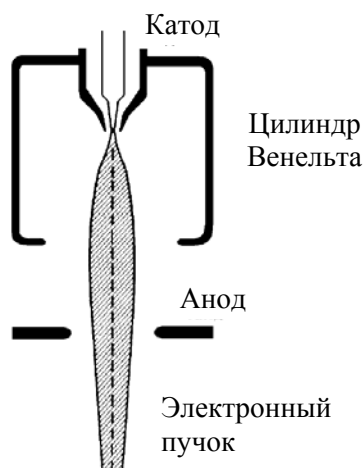


Рис. 4.5 Схема устройства электронной пушки

от 1 до 50 кВ. Цилиндр Венельта имеет высокий отрицательный потенциал и служит для регулировки потока электронов. Пучок электронов от пушки проходит через три электромагнитные линзы – конденсоры 5 и 6, объективную линзу 9 (рис. 4.4). Фокусировка потока электронов осуществляется магнитным полем, имеющим осевую симметрию. Оно создается электромагнитной линзой с полюсным наконечником, которая представляет собой соленоид. Фокусное расстояние линзы можно плавно регулировать путем изменения силы тока в обмотке соленоида. В системе имеются две диафрагмы 4, 10, ограничивающие расходимость пучка электронов.

Несовершенства электронной оптики оказывают влияние на разрешающую способность микроскопа. К несовершенствам оптики относятся хроматическая, сферическая абберации и астигматизм.

Устранение асимметрии достигается обеспечением высокой геометрической точности изготовления полюсного наконечника линзы и введением специальной системы, называемой стигматором 8, который корректирует магнитное поле линзы, восстанавливая его симметрию.

Стигматор расположен в объективной линзе 9. Внутри нее также находятся две пары электромагнитных отклоняющих катушек 7, каждая из которых служит для отклонения зонда соответственно в  $X$  и  $Y$  направлениях в плоскости перпендикулярной оси потока электронов. Катушки соединены с генератором 16, обеспечивающим синхронность передвижения электронного зонда по образцу и электронного луча по экрану электронно-лучевой трубки (ЭЛТ) 15.

Образец 12 крепится на предметном столике, который может перемещаться в трех взаимно перпендикулярных направлениях, допускает наклон образца до  $90^\circ$  к электронно-оптической оси и вращение вокруг оси от 0 до  $360^\circ$ .

Работу РЭМ можно представить следующим образом (рис. 4.6). Электронный пучок, создаваемый пушкой, проходит через конденсоры и объективную линзу, которые фокусируют его на объекте.

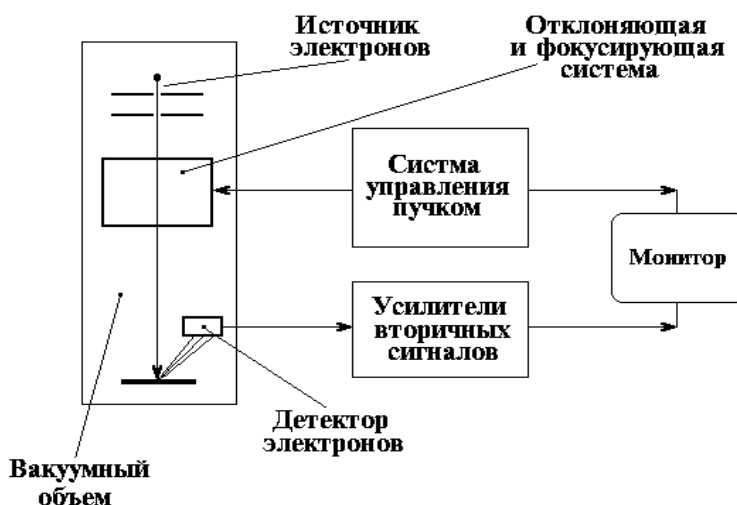


Рис. 4.6. Упрощенная схема, иллюстрирующая работу РЭМ

Размер объекта составляет до  $10 \times 10 \times 7$  мм. Диаметр пучка может достигать тысячные доли миллиметра.

#### 4.3.2. Метод сканирования и качество изображения

При включении генератора развертки отклоняющей системы колонны микроскопа и электронно-лучевой трубки видеоконтрольного устройства (ВКУ) или монитора подается пилообразное напряжение строчной и кадровой развертки (рис. 4.7).

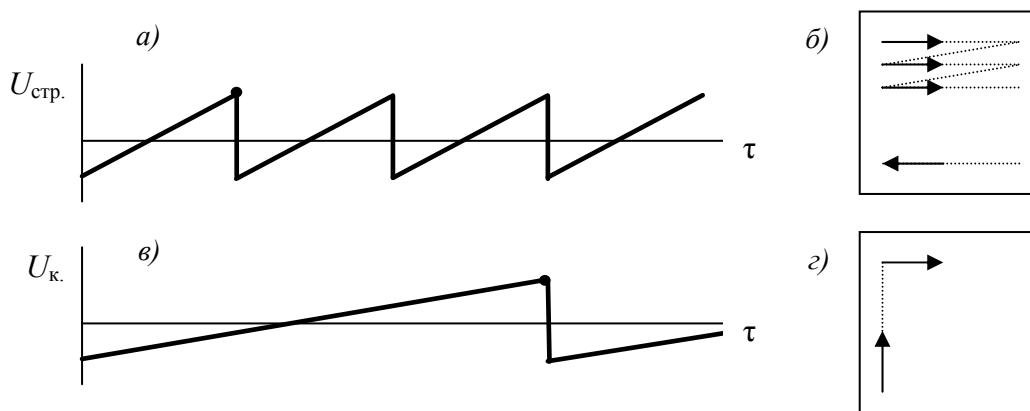


Рис. 4.7. Пилообразное напряжение отклоняющей системы РЭМ:  
*a* – строчной развертки ( $U_{стр.}$ ); *в* – кадровой развертки ( $U_к$ );  
*б*, *г* – вид раstra строчной и кадровой развертки соответственно на ЭЛТ

При подаче строчного пилообразного напряжения  $U_{стр.}$  электронный пучок начинает перемещаться и по образцу, и по экрану электронно-лучевой трубки (ЭЛТ) слева направо, образуя строку, которая видна на экране в виде светлой линии. При достижении зуба «пилы»  $U_{стр.}$  меняет знак и пучок мгновенно возвращается в исходное состояние.

При подаче одновременно строчного  $U_{стр.}$  и кадрового  $U_k$  напряжений происходит одновременное смещение пучка вниз. Время нарастания кадрового напряжения  $U_k$  в 125-1000 раз больше периода строчной развертки.

При достижении зуба  $U_k$  происходит скачок пучка из нижней левой точки экрана в верхнюю левую и начинается новый кадр.

Так как строчное и кадровое напряжения подаются одновременно на отклоняющие катушки колонны и ЭЛТ, происходит синхронное сканирование луча как по образцу, так и по экрану. Отличаются эти напряжения лишь их величиной, что определяет размах сканирования по образцу –  $l_1$ , и по электронно-лучевой трубки –  $l_2$ . Таким образом, электронный пучок все время перемещается по образцу слева направо и обратно, постепенно смещаясь вниз и образуя растр, со временем покрывающий всю площадь кадра.

Отношение  $l_2 / l_1$  определяет увеличение микроскопа.

Уменьшая площадь сканирования по образцу при неизменном размере растра на экране ЭЛТ, можно изменять увеличение от  $\times 10\,000$  до  $\times 100\,000$  крат.

При увеличении  $\times 100\,000$  размер растра на образце должен составлять 0,0015 мм. Диаметр зонда влияет на разрешающую способность – чем он меньше, тем выше разрешающая способность. Это накладывает жесткие требования на конструкцию и работу фокусирующих линз.

Однако имеется ограничение, связанное с тем, что в результате взаимодействия электронов пучка с материалом образца происходит заметное увеличение области, в которой генерируются вторичные сигналы по сравнению с диаметром зонда. Поэтому разрешающая способность в РЭМ определяется в первую очередь не диаметром зонда, а размерами области, в которой происходит генерация вторичных эффектов.

Современная сканирующая электронная микроскопия высокого разрешения позволяет различать объекты размерами 0,5 нм.

При прохождении узким электронным пучком какого-либо участка образца интенсивность регистрируемого сигнала будет изменяться в зависимости от наличия рельефа на пути луча или изменения природы встречающихся фаз. Вид сигнала связан с отраженными, вторичными, поглощенными, прошедшими электронами, рентгеновским излучением, катодолуминесценцией (длинноволновым электромагнитным излучением в инфракрасной, видимой и ультрафиолетовой части спектра).

Диаметр зонда в результате фокусировки его первым и вторым конденсорами и объективной линзой может при максимальных токах в них достигать диаметра 50 Å. Уменьшение диаметра пучка ведет к уменьшению его суммарной интенсивности, что приводит к уменьшению яркости изображения.

Выбор диаметра зонда должен быть неразрывно связан с выбором числа строк сканирования. При уменьшении диаметра, но сохранении числа строк возникают линейные участки, не охваченные этим сканированием, т.е. лежащие между строк. Это будет сопровождаться потерей информации (рис. 4.8.в).



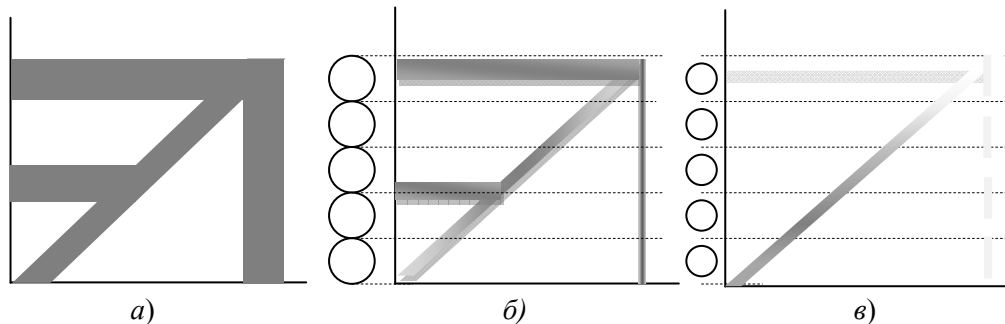


Рис. 4.8. Схема, иллюстрирующая искажения наблюдаемой поверхности в РЭМ: *а* – схематичное изображение элементов структуры объекта; *б* – характер изображения, если промежутки между линиями сканирования соответствуют диаметру зонда; *в* – дефекты изображения в случае, когда уменьшение диаметра зонда (при бóльшем увеличении) не сопровождается увеличением числа строк сканирования

Для устранения этого дефекта предусматривается возможность увеличения числа строк от 125 до 1000.

### 4.3.3. Формирование изображения в РЭМ

#### 4.3.3.1. Регистрация вторичных электронов

Электронный пучок, сфокусированный на поверхности образца, вызывает появление отраженных, вторичных и поглощенных электронов, которые используются для получения изображения поверхности образца. Эти сигналы улавливаются специальными детекторами. На схеме РЭМ (рис. 4.4.13) представлен только один из возможного набора тип детектора, используемый для регистрации вторичных электронов. В детекторе поток электронов преобразуется в электрический сигнал (ток). После прохождения тока через усилитель *14* модулируется яркость экрана.

В качестве детектора вторичных электронов используется детектор Эверхарта-Торнли (рис. 4.9). Коллектор *1* имеет положительный потенциал, приблизительно +250 В, благодаря чему траектории вторичных электронов искривляются и они попадают в коллектор. На

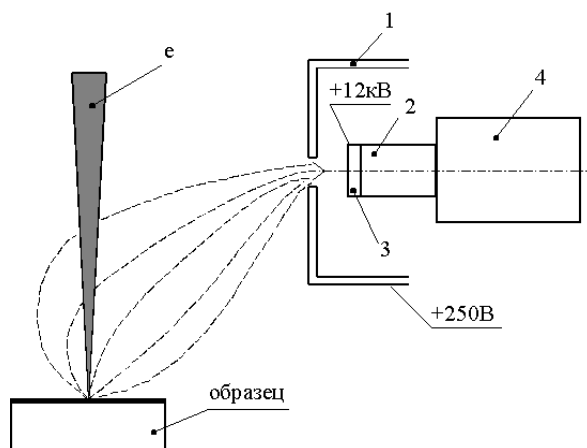


Рис. 4.9. Детектор Эверхарта-Торнли для регистрации вторичных электронов: 1 – коллектор; 2 – световод; 3 – сцинтиллятор; 4 – вторичный электронный умножитель (ФЭУ)

первичные и отраженные электроны, имеющие высокие значения энергии, этот потенциал существенного влияния не оказывает.

Внутри коллектора электроны ускоряются. Для этого на сцинтиллятор 3 подается высокое напряжение порядка 12 кВ. Его влияние на электронный зонд экранируется корпусом коллектора. Вследствие ускорения вторичные электроны получают достаточную энергию, чтобы вызвать световое излучение материала сцинтиллятора, которое по световоду 2 попадает на фотоумножитель 4, где преобразуется в электрический сигнал. Степень усиления достигает порядка  $10^{12}$ . Мощность этого сигнала и, следовательно, яркость соответствующей точки на экране при использовании вторичных электронов определяется топографическим контрастом. Характерная особенность топографического контраста в РЭМ – повышенная яркость изображения острых вершин и выступов рельефа поверхности образца – вызывается увеличением выхода электронов с этих участков (рис. 4.10).



Рис. 4.10. Вид излома хрупкого материала во вторичных электронах

Большая разрешающая способность РЭМ при работе в режиме регистрации вторичных электронов служит причиной того, что именно он используется при изучении топографии поверхности (поверхность излома, протравленного шлифа и др.). При формировании изображения в режиме детектирования вторичных электронов возможно появление *топографического контраста*. Однако он относительно невелик.

#### 4.3.3.2. Регистрация отраженных электронов

Для регистрации отраженных электронов могут использоваться различные типы детекторов, в том числе и детектор Эверхарта-Торнли, но с некоторым изменением. Это вызвано тем, что отраженные электроны имеют высокую энергию, движутся прямолинейно, не отклоняясь электрическим полем в отличие от вторичных электронов. Поэтому нет необходимости использовать в детекторе высокие напряжения и, следовательно, коллектор. Эффективность сбора отраженных электронов зависит от угла наклона детектора к поверхности генерации электронов и расстояния между ними. Получение изображения в отраженных электронах вызвано тем, что эмиссия этих электронов зависит от порядкового номера  $Z$  химического элемента. Коэффициент отражения  $\eta$  увеличивается с увеличением

атомного номера (рис. 4.11.а). На плоской поверхности образца участок материала с более высоким средним атомным номером отражает большее количество электронов. Он выглядит на экране более светлым относительно других участков образца. Полученный контраст называют *композиционным или фазовым*.

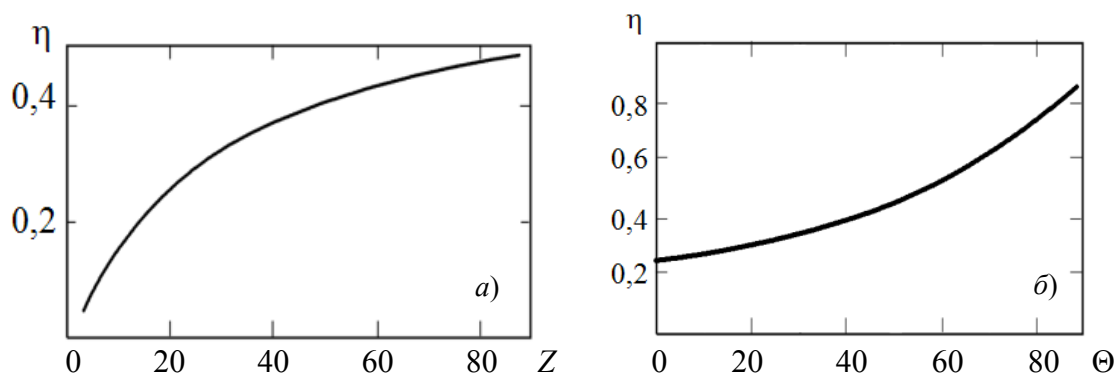


Рис. 4.11. Зависимость коэффициента отражения от атомного номера (а) и от угла наклона пучка (б)

Изображение в отраженных электронах позволяет определить количество фаз в материале, наблюдать микроструктуру материала без предварительного травления шлифа и т.д. Выявление структуры материала становится возможным, поскольку химический состав зерен в многокомпонентных системах отличается от химического состава их границ.

Зависимость величины тока эмиссии от  $Z$  характерна только для отраженных электронов. Но так как их доля в регистрируемом сигнале мала, то этот контраст будет проявляться только при значительной разнице в атомном номере. Контраст, связанный с атомным номером, является чисто количественным контрастом (рис. 4.12.а).

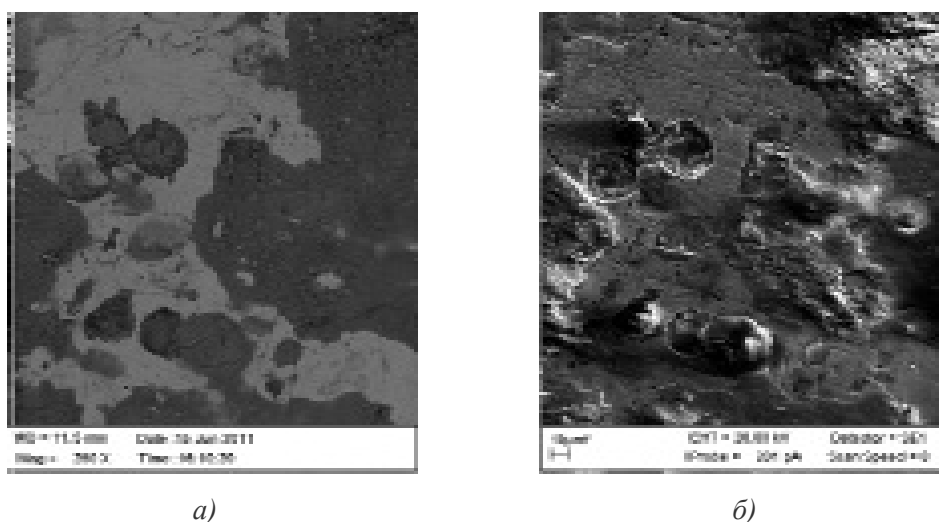


Рис. 4.12. Пример РЭМ-изображения поверхности образца в: а – фазовом; б – топографическом (траекторном) контрастах

Так как отраженные электроны имеют высокую энергию, они движутся прямолинейно от объекта и не отклоняются электрическим полем в отличие от вторичных электронов. При наличии поверхностных неровностей это вызывает эффект оттенения, и

дополнительно к композиционному возникает *топографический* контраст (рис. 4.12.б). Также контраст возрастает при отклонении плоскости образца от нормального положения к падающему пучку (рис. 4.11.б).

Для разделения композиционного и топографического (траекторного) контрастов применяют два детектора отраженных электронов Эверхарта-Торнли.

На рис. 4.13 приведен пример разделения контрастов. В случае сложения сигналов детекторов  $D_1$  и  $D_2$  усиливается композиционный и устраняется топографический контраст (рис. 4.13.а). При вычитании сигналов аннулируется композиционный и усиливается топографический контраст (рис. 4.13.б). Т.е. топографический контраст – это контраст, обусловленный зависимостью величины сигнала от рельефа поверхности.

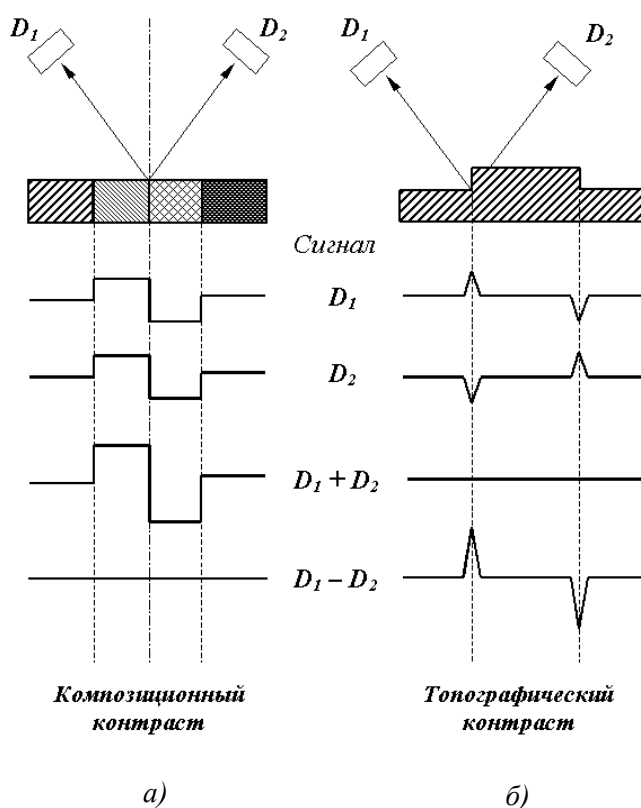


Рис. 4.13. Разделение контрастов в РЭМ

Увеличение количества вылетающих электронов с ростом угла наклона поверхности относительно зонда характерно как для отраженных, так и для вторичных электронов. Т.е. грани, расположенные под большим углом, должны выглядеть ярче. Это количественный контраст. Так как грань 2 и грань 3 (рис. 4.14) наклонены под одним углом относительно зонда, то на изображении они должны иметь одинаковую яркость. Это было бы справедливо, если бы контраст формировался только вторичными электронами, которые затягиваются в детектор даже с отвернутых от него граней.

Для упруго отраженных электронов преобладающим в этом случае будет траекторный контраст – электроны, отраженные от грани 1 и 3, вообще не попадут в детектор, и они будут выглядеть черными.

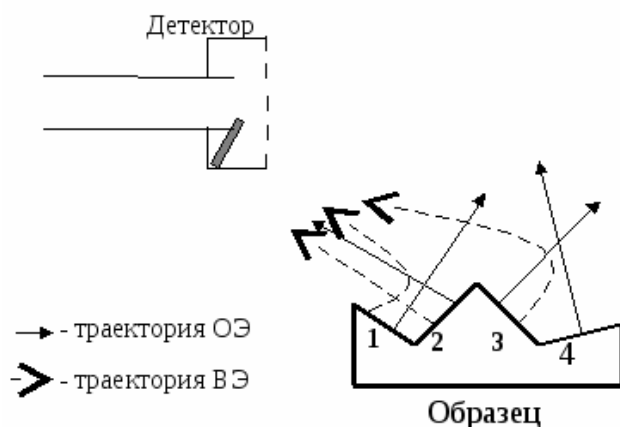


Рис. 4.14. Топографический контраст в отраженных и вторичных электронах

В смешанном изображении тени на повернутых в противоположную сторону гранях частично сохраняются. Таким образом, топографический контраст в режиме регистрации упруго отраженных и вторичных электронов содержит в себе как количественную, так и траекторную составляющую (рис. 4.15).

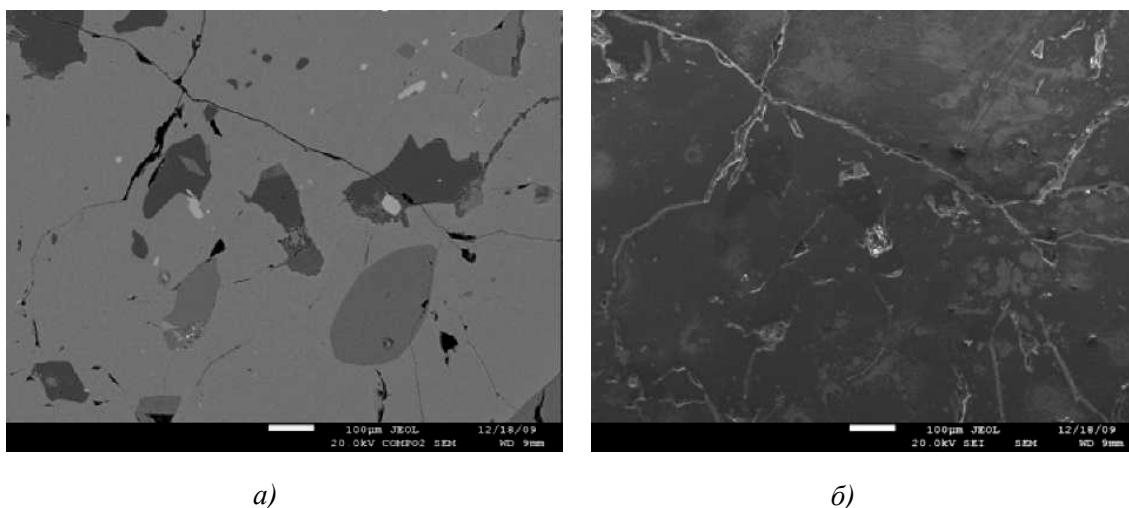


Рис. 4.15. Изображение, полученное на растровом электронном микроскопе в режиме отраженных электронов (а) и вторичных электронов (б)

Контраст – как если бы глаз смотрел сверху на объект, освещаемый диффузным светом.

#### 4.3.3.3. Регистрация поглощенных электронов

При сканировании зонда по поверхности образца, имеющего химическую неоднородность и сильно выраженный рельеф, интенсивность сигнала будет меняться. Для улавливания сигнала *не требуется специальный детектор*. Его роль выполняет образец, в котором образуются поглощенные электроны. Поток поглощенных электронов лишь усиливается, а затем передается в блок изображения.

Все электроны, несмотря на их энергии, эквивалентны, поскольку, по определению, ток – это заряд, который переносится в единицу времени. Если образец не электропроводящий, то он будет заряжаться. Стеkanie заряда можно обеспечить с помощью обычного заземления.

При исследовании в поглощенных электронах траекторный эффект исчезает, а топографический контраст проявляется за счет количества отраженных электронов. Оставшиеся электроны образуют ток поглощенных электронов. Его величина  $i_{\text{погл.}}$  равна разности между током зонда  $i_0$  и токами отраженных  $i_{BSE}$  и вторичных  $i_{SE}$  электронов (рис. 4.16):

$$i_{\text{погл.}} = i_0 - i_{BSE} - i_{SE}.$$

Эта разность является сигналом для получения изображения, на которое оказывают влияние как топографический, так и композиционный эффекты.

При этом контраст обратен, в меньшей степени зависит рельефа, и зависит от распределения по атомному номеру (обратная зависимость).

Поглощенные электроны генерируются в большом объеме. Разрешающая способность при получении изображений в этом случае имеет такой же порядок, как и для отраженных электронов. Данный метод получения изображений используется редко из-за малой разрешающей способности и широко использовался в ранних конструкциях сканирующих микроскопов.

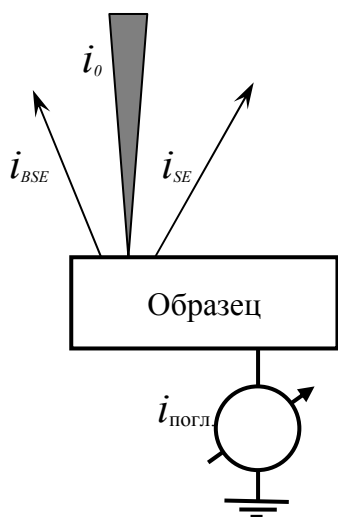


Рис. 4.16. Иллюстрация входных и выходных токов образца

#### 4.3.4. Качество изображения и разрешающая способность

Информация, полученная с помощью электронно-оптической и детекторной систем, состоит из координат положения пучка на образце и соответствующего набора интенсивностей сигналов от каждого детектора. Сигналы, преобразованные детектором в электрический ток, после усиления служат для модулирования яркости точек на экране. Формирование изображения поверхности объекта на экране будет происходить следующим образом. С помощью отклоняющих катушек 7 (см. рис. 4.4) осуществляется сканирование тонко сфокусированного зонда по поверхности образца. Оно проходит по линии. Совокупность параллельных линий (растр) дает представление о площади объекта. Генератор развертки 16, соединенный с отклоняющими катушками и монитором, обеспечивает синхронность передвижения электронного зонда по образцу и электронного луча по экрану. Благодаря этому, каждая точка на образце соответствует определенной точке на экране. В свою очередь, яркость точки на экране определяется интенсивностью сигнала, поступающего от соответствующей точки образца.

#### 4.3.4.1. Линия сканирования и растр

Сканирование возможно двумя способами.

Сканирование вдоль линии. В этом случае пучок движется по одной линии. В результате синхронного сканирования по образцу и экрану ЭЛТ создается однозначное соответствие между последовательностью точек в пространстве объекта и в пространстве изображения (на экране трубки). Если сигнал от одного из детекторов, например, детектора вторичных электронов, использовать для отклонения пучка электронов ЭЛТ в направлении  $y$ , то на экране появится кривая линия (рис. 4.17.а). При таком отображении на экране электронно-лучевой трубки горизонтальное положение соответствует расстоянию вдоль линии сканирования на образце, а отклонения по вертикали соответствует интенсивности сигнала.

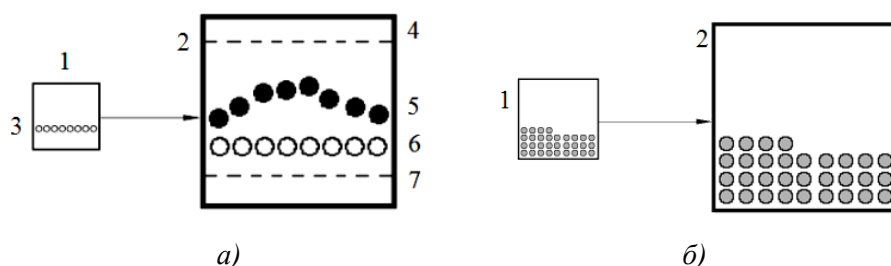


Рис. 4.17. Принцип отображения информации при сканировании:

- а – вдоль строки; б – по плоскости; 1, 2 - области сканирования по образцу и по экрану ЭЛТ; 3 - положение пучка на образце; 4 - уровень максимального сигнала;
- 5 - положение пучка при сканировании вдоль линии с модуляцией по оси  $y$ ;
- 6 - положение пучка без модуляции по оси  $y$ ; 7 - уровень нулевого сигнала

Если использовать для модуляции интенсивности сигнал от детектора рентгеновского излучения, то можно получить распределение того или иного элемента на образце. Режим сканирования вдоль строки используется в случае, когда нужно знать профиль сигнала, например, перед проведением исследований топологии поверхности с целью получения изображения.

Сканирование по плоскости (растр). При формировании обычного изображения пучок сканирует по образцу по двумерным растрам ( $x, y$ ). Аналогично происходит сканирование луча электронов по экрану ЭЛТ (рис. 4.17.б). При этом устанавливается однозначное соответствие между положением пучка на образце и точками на экране трубки. Для отображения информации о взаимодействии электронного пучка с объектом используется метод яркостной модуляции, а именно: интенсивность сигнала от одного из детекторов используют для управления яркостью пятна на экране электронно-лучевой трубки. Таким образом, создание изображения в РЭМ заключается в построении картинка на экране ЭЛТ. В РЭМ, благодаря операции отображения вследствие синхронности разверток, устанавливается геометрическая связь между любым произвольно выбранным набором точек, например, треугольник или квадрат на образце изображены треугольником или квадратом на экране ЭЛТ.

#### 4.3.4.2. Увеличение в РЭМ

Совокупность сигналов различной интенсивности создает контраст яркости (изображение) на экране трубки. Увеличение  $M$  на экране ЭЛТ зависит от длины линии сканирования по поверхности образца  $l$  и от размера экрана  $L$ :

$$M = \frac{L}{l}.$$

Важным понятием, связанным с увеличением, является элемент изображения, размер которого нужно знать при исследованиях. Элементом изображения называют область образца, на которую падает пучок электронов и информация из которой передается для формирования изображения одного пятна на экране ЭЛТ. Диаметр элемента изображения  $D_L$  зависит от увеличения следующим образом:

$$D_L = \frac{100}{M}, \text{ мкм.}$$

Так как максимальная длина развертки  $L$  на экране фиксирована и в большинстве приборов составляет 10 см, то повышение увеличения микроскопа достигается путем уменьшения  $l$ . Изменение амплитуды колебания зонда задается с помощью блока управления увеличением  $I7$  (см. рис. 4.4), путем изменения тока в отклоняющих катушках. Обычный рабочий диапазон изменения увеличений, обеспечивающий высокую четкость изображения поверхности, показан в таблице 4.1.

Таблица 4.1

Зависимость площади области сканирования ( $S$ ) и размера элемента изображения от увеличения

$M$	$S$	$D_L$ , мкм
10	1 см <sup>2</sup>	10
100	1 мм <sup>2</sup>	1
1 000	100 мкм <sup>2</sup>	0,1 (100 нм)
10 000	10 мкм <sup>2</sup>	0,01 (10 нм)
100 000	1 мкм <sup>2</sup>	0,001 (1 нм)

При исследовании поверхности нужно использовать комбинацию изображений, полученных как при низких, так и при больших увеличениях. Для полного описания объекта нужно провести фотографирование в режимах различных увеличений и снять не один участок на образце. Увеличение в РЭМ зависит только от тока возбуждения в отклоняющих катушках. Увеличение не зависит от тока возбуждения в обмотках объективной линзы, которым определяется фокусировка пучка. При изменении увеличения изображения не поворачивается вокруг оси, поскольку ток возбуждения в катушках объектива постоянный. Поворот изображения будет происходить при изменении рабочего расстояния от полюсного наконечника объективной линзы образцу благодаря тому, что изменяется ток возбуждения в катушках линзы при фокусировке пучка. Увеличение, превышающее максимальное полезное увеличение микроскопа, обычно используется только для его фокусирования.



#### 4.3.4.3. Глубина фокуса

При исследовании объекта с шероховатой поверхностью отдельные его участки находятся на разных рабочих расстояниях (рис. 4.18).

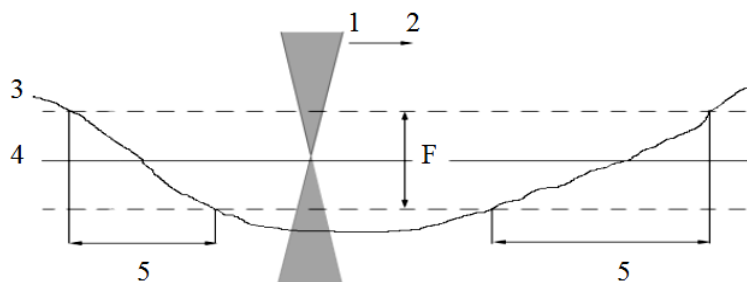


Рис. 4.18 Схема, иллюстрирующая глубину фокуса: 1 - пучок; 2 - направление сканирования; 3 - фрагмент поверхности образца; 4 - плоскость оптимальной фокусировки; 5 - область четкого изображения;  $F$  - глубина фокуса

Следовательно, диаметр зонда будет разным в зависимости от рабочего расстояния, то есть возникает угловое расхождение пучка выше и ниже плоскости оптимальной фокусировки. Существует некоторое оптимальное значение диаметра пучка, при котором еще возможно наблюдение четкого изображения участка образца с шероховатой поверхностью. Указанное различие пучка определяется глубиной фокуса:

$$F = \frac{0,2}{\beta_0 M}, \text{ мкм.}$$

$$\beta_0 = \frac{D}{2B}$$

где  $\beta_0$  – апертура пучка;  $D$  – диаметр апертурной диафрагмы;  $B$  – дальность (составляет 10 мм, а в некоторых приборах может быть увеличена до 50 мм). Значения глубины фокуса и диаметры апертурной диафрагм показаны в таблице 4.2.

Таблица 4.2

Значение глубины фокуса в мкм в зависимости от апертуры при различных увеличениях ( $B = 10$  мм)

$M$	$F$ , мкм		
	$D = 100$ мкм ( $\beta_0 = 5 \cdot 10^{-3}$ , рад.)	$D = 200$ мкм ( $\beta_0 = 1 \cdot 10^{-2}$ , рад.)	$D = 600$ мкм ( $\beta_0 = 3 \cdot 10^{-2}$ , рад.)
10	4000	2000	670
50	800	400	133
100	400	200	67
500	80	40	13
1 000	40	20	6,7
10 000	4	2	0,67
100 000	0,4	0,2	0,067

Для того чтобы увеличить глубину фокуса при фиксированном диаметре пучка, необходимо либо уменьшить увеличение или уменьшить апертуру пучка. Но для наблюдения определенных неоднородностей на поверхности требуется большое увеличение, и поэтому в процессе съемки меняют глубину фокуса апертурой пучка. С учетом вышесказанного существует два различных режима работы для РЭМ:

1 – Режим большой глубины фокуса (используется при изучении поверхностей с ярко выраженной топологией). Для этого глубина фокуса должна быть максимальной за счет выбора наименее возможной диафрагмы и наибольшего рабочего расстояния.

2 – Режим большой разрешения используется при работе с большими увеличениями. При этом нужно иметь минимальное рабочее расстояние, а диаметр диафрагмы выбирается максимально возможным, чтобы можно было избавиться от апертурной аберрации линз

#### *4.3.4.4. Разрешающая способность*

Важнейшей характеристикой любого микроскопа является его разрешающая способность. Она определяется:

- 1 - площадью сечения или диаметром зонда,
- 2 - контрастом, создаваемым образцом и детекторной системой,
- 3 - областью генерации сигнала в образце.

Диаметр зонда в основном зависит от конструктивных особенностей и качества узлов микроскопа и, прежде всего, от электронной оптики. В современных РЭМ достигнуто высокое совершенство компонентов конструкции, что позволило уменьшить диаметр зонда до 5-10 нм.

Влияние контраста на разрешающую способность проявляется в следующем. Формирование контраста в РЭМ определяется разностью детектируемых сигналов от соседних участков образца – чем она больше, тем выше контраст изображения. Контраст зависит от нескольких факторов: топографии поверхности, химического состава объекта, поверхностных локальных магнитных и электрических полей, кристаллографической ориентации элементов структуры. Важнейшими из них являются топографический, зависящий от неровностей поверхности образца, а также композиционный, зависящий от химического состава. Уровень контраста определяется также и эффективностью преобразования падающего на детектор излучения, которое создает сигнал на его выходе. Если получаемый в итоге контраст недостаточен, то его можно повысить, увеличив ток зонда. Однако большой поток электронов в силу особенностей электронной оптики не может быть хорошо сфокусирован, то есть диаметр зонда возрастет и, соответственно, снизится разрешающая способность.

Следующий фактор, ограничивающий разрешение, зависит от размеров области генерации сигнала в образце.

Как было показано ранее, величина сигнала зависит от атомного номера мишени. При малых атомных номерах ( $Z_1$ ) полученное изображение будет темным, а при больших ( $Z_2$ ) - светлым. Относительное изменение интенсивности сигнала в двух соседних точках обуславливает контраст ( $\eta$ ) на изображении

Для отображения низкого уровня контраста нужно существенно увеличить ток пучка. Но при этом возникает необходимость работать с большим диаметром пучка, что, в свою очередь, приводит к потере информации о тонкой структуре изображения. На качество изображения может влиять ряд ограничений, связанных:

- с работой электронно-оптической системы;
- с контрастом, который создают образец и детекторная система;
- с областью генерации в образце;
- с природой вторичных электронов.

При максимальном контрасте и достаточно высокой эффективности сбора информации минимальный размер зонда на уровне 5 нм. Для большинства образцов, которые создают контраст от 1 до 10%, размер пространственных неоднородностей лежит в пределах 23-230 нм. Эта величина является соразмерной с минимальным размером зонда, необходимым для наблюдения контраста от 1 до 10%. То есть в данном случае сам образец ограничивает возможность прибора.

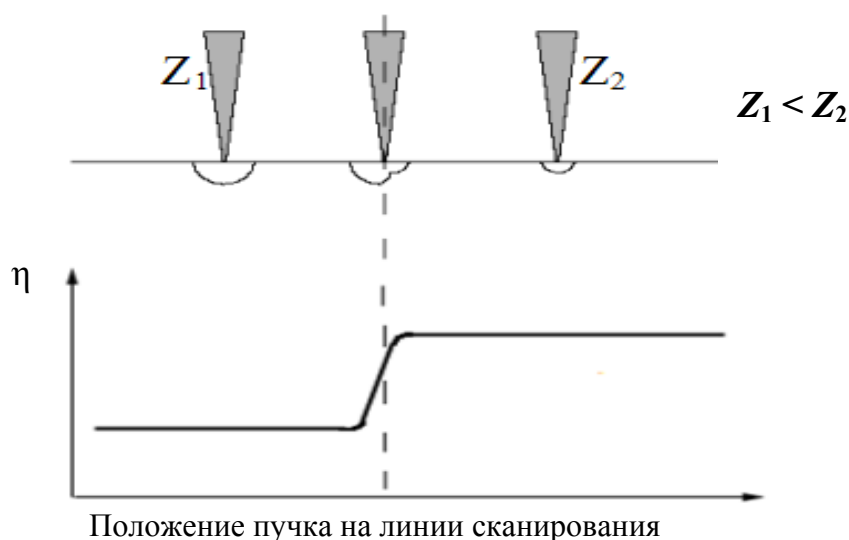


Рис. 4.19. К объяснению влияния размера области взаимодействия на изменение сигнала

Рассмотрим межфазную границу в твердом теле (рис. 4.19), где мишень представляет собой стык двух материалов с резко отличными атомными номерами. Хотя граница между материалами резко выражена, но на картинке она будет размытой. Таким образом, возможность определения положения границы обусловлена природой взаимодействия электронного пучка с мишенью.

#### 4.3.5. Методы обработки сигнала

Обработкой сигнала называются различные технические методы, повышающие четкость сигнала, увеличивающие информативность изображения. В РЭМ сигнал разделен во времени, т.е. поступает последовательно. Это значит, что по мере поступления, его можно

подвергнуть такой электронной обработке, которая повлияет на контраст изображения. Рассмотрим основные методы обработки сигнала.

### 1. Подавление постоянной составляющей.

Обычно сигнал имеет какой-то постоянный уровень для всех элементов изображения и переменную составляющую, характерную для каждого элемента изображения.

На экране мы будем иметь общую яркость по всем точкам сканируемого раstra, определяемую постоянной составляющей сигнала, и небольшую контрастность, определяемую переменной составляющей сигнала в соответствии с естественной контрастностью образца.

С помощью метода подавления постоянной составляющей большая часть постоянной составляющей вычитается из сигнала, а разностный сигнал усиливается до перекрытия максимально возможного диапазона градации яркости монитора (рис. 4.20).

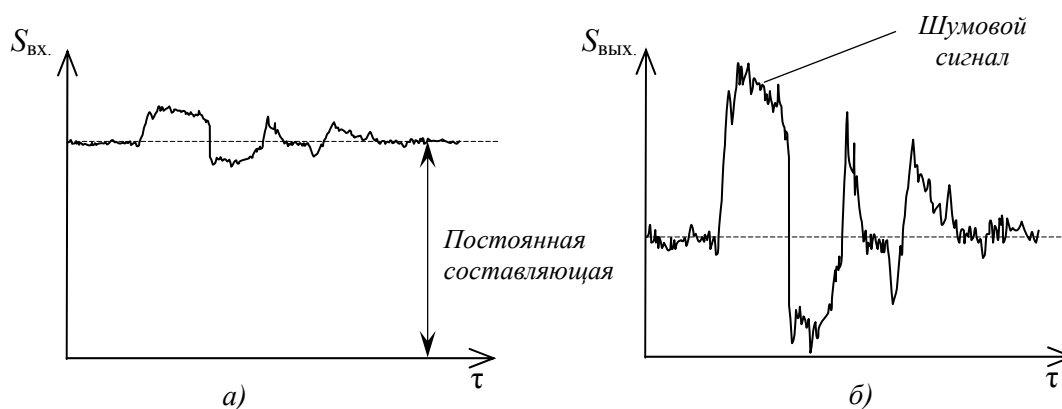


Рис. 4.20. Пример подавления постоянной составляющей сигнала:  
а – вид входного сигнала; б – вид обработанного (выходного) сигнала

Однако недостатком метода является существенное усиление шумового сигнала.

### 2. Нелинейное усиление сигнала - γ коррекция.

Иногда сигнал перекрывает весь динамический диапазон яркости экрана, но основная информация или интересующие детали лежат в узком диапазоне изменения сигнала. Т.е. возникает ситуация, когда некоторая часть деталей изображения заключена в очень узком интервале динамического диапазона, в то время как другая часть изображения охватывает весь динамический диапазон. В этом случае единственным способом наблюдения является нелинейное усиление видеосигнала, т.е. искусственное «деформирование» изображения .

Если выходной сигнал зависит от входного по закону:

$$S_{\text{выход.}} = S_{\text{вход.}}^{1/\gamma},$$

где  $\gamma = 1 - 4$ , то для  $\gamma > 1$  наблюдается большое усиление слабого сигнала и небольшое – для сильного сигнала (рис. 4.21). Изменяя величину  $\gamma$  от нескольких десятых долей до нескольких единиц, можно перемещать область повышенного контраста по всему динамическому диапазону.

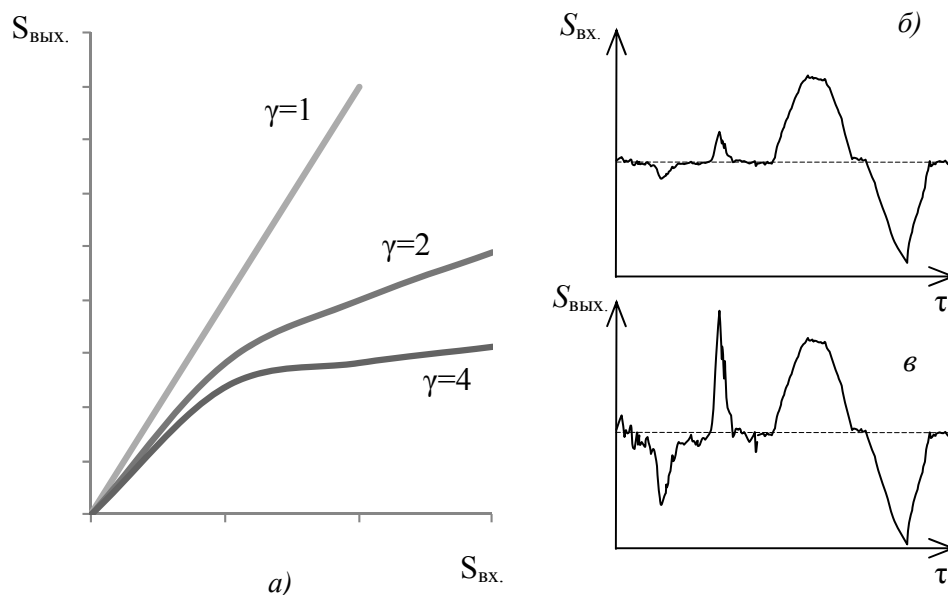


Рис. 4.21. Нелинейное усиление сигнала ( $\gamma$ -коррекция):  
 а – графическая зависимость между входным и выходным сигналами; б – вид входного сигнала ( $\gamma=1$ );  
 в – вид исправленного (выходного) сигнала ( $\gamma=4$ )

Выбирая соответствующую  $\gamma$ , можно избирательно расширить нижние или верхне области градации серого.

### 3. Режим Y-модуляции.

Этот способ обработки видеоизображения позволяет получить на экране псевдо-пространственное изображение объекта за счёт того, что видеосигнал управляет не яркостью на мониторе, а величиной смещения по координате Y. При этом получается как бы рельефное изображение поверхности и усиливается (улучшается) изображение мелкомасштабной структуры образца. При Y-модуляции луч на ЭЛТ отклоняется в вертикальном направлении от нулевого положения на величину, пропорциональную интенсивности сигнала. Изображение строится из ряда линий, вычерченных с помощью Y-модуляции, а не модуляции по интенсивности (рис. 4.22). Обычно применяется для графической прорисовки изменения интенсивности сигнала вдоль линии сканирования.

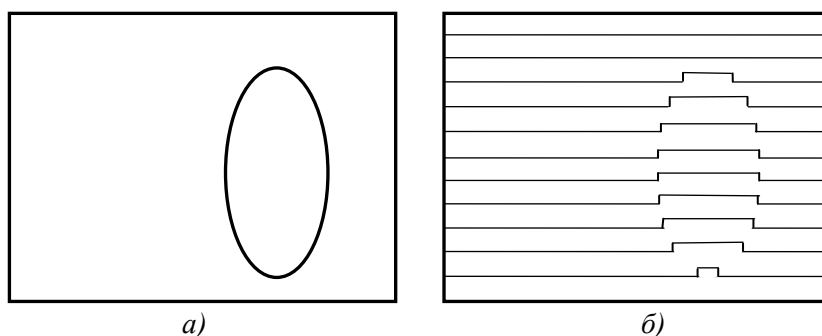
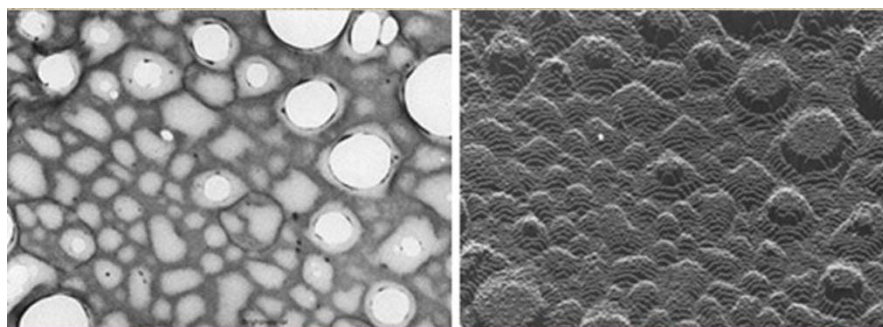


Рис. 4.22. Изменение вида изображения при переходе от модуляции по яркости (а) к Y-модуляции (б)

Y-модуляция полезна для обнаружения малых уровней контраста, которые не были бы видны для глаза на изображении при модуляции интенсивности. Изображение становится псевдо-трехмерным и позволяет представить исследуемый объект более рельефно (рис. 4.23).



а) б)

Рис. 4.23. РЭМ-изображение перфорированной углеродной пленки (а); тот же объект – в режиме Y-модуляции (б)

Однако обработка изображения при помощи Y-модуляции искажает пространственное расположение деталей на картинке изображения и поэтому не может быть использовано для измерения их положения.

#### 4. Дифференцирование сигнала.

С помощью этого метода можно повысить чувствительность к некоторым изменениям контраста на всех уровнях сигнала (рис. 4.24).

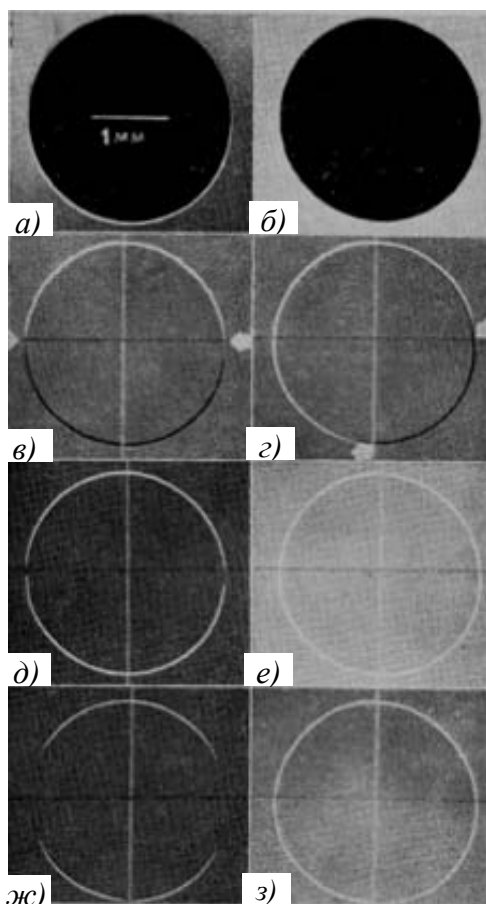


Рис. 4.24. Изображения отверстия при применении различных способов дифференцирования по времени:

- а – исходное изображение;
- б – инвертированное изображение в режиме поглощенного тока, используемое для обработки;
- в – изображение в сигнале первой производной;
- г – изображение в сигнале первой производной по времени, сканирование в двух взаимно перпендикулярных направлениях;
- д – изображение в сигнале абсолютного значения первой производной;
- е – изображение в сигнале абсолютного значения первой производной, сканирование производится в двух взаимно перпендикулярных направлениях;
- ж – изображение в сигнале второй производной по времени;
- з – изображение в сигнале второй производной по времени, сканирование производится в двух взаимно перпендикулярных направлениях

Дифференцирование изображения позволяет выделить высокочастотные составляющие сигнала и таким образом сделать более рельефными быстрые изменения контраста, например края зерен, приводя к «оконтуриванию» разнообразных деталей изображения. Медленные изменения сигнала отображаются при дифференцировании средними значениями динамического диапазона. Поэтому обработка изображения путем его дифференцирования особенно полезна при определении положения, размеров и формы деталей изучаемого объекта. Поскольку дифференцирование по времени по существу соответствует дифференцированию по координате  $x$ , изображение приобретает определенную анизотропию, которая отсутствует в реальном объекте. Утрачивается объемный эффект.

### 5. Обращение контраста.

Иногда при анализе сложных изображений бывает удобно изменить знак контраста на обратный. Это легко достигается вычитанием видеосигнала из некоторой постоянной составляющей:

$$f'(x,y) = A - f(x,y) \quad (\text{рис. 4.25}).$$

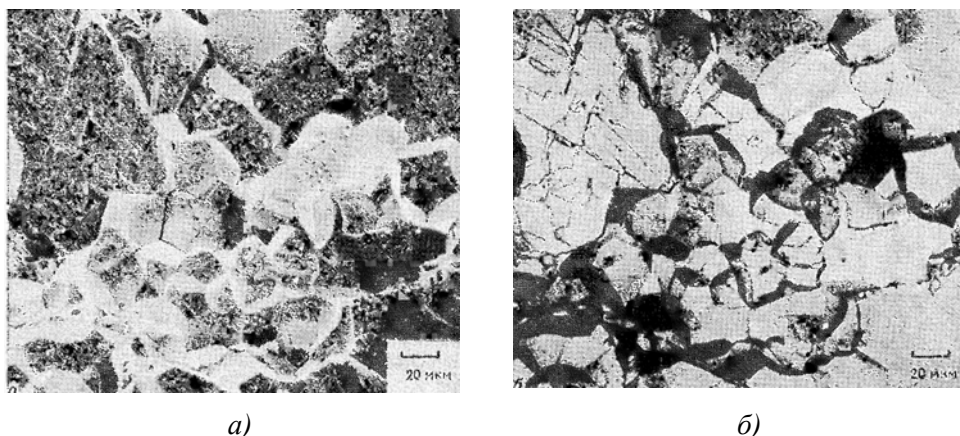


Рис. 4.25. Обращение контраста: *a* – стандартное изображение, получаемое с помощью детектора Эверхарта-Торнли; *б* – тот же участок после обращения контраста

В современных растровых микроскопах обычно имеется такой режим работы. Однако этот метод нередко приводит к ошибочному восприятию топографии.

### 6. Подавление шумов.

Все мероприятия, приводящие к улучшению соотношения сигнал/шум, являются методами подавления шумов.

Существует два электронных метода подавления шумов – два метода усреднения: усреднение по кадру (*Frame Average*) и усреднение по строке (*Line Average*)

В первом методе, выбирая коэффициент усреднения  $N$ , мы можем задавать, сколько изображений будет сохраняться в памяти и усредняться. Во втором методе каждая строка сканируется подряд  $N$  раз и усредняется. Чем больше коэффициент  $N$ , тем менее шумной будет картинка.

#### 4.3.6. Подготовка объектов для исследований и особые требования к ним

На РЭМ могут исследоваться как шлифы, так и поверхности объектов без предварительной подготовки. Изготовление шлифов к исследованию в РЭМ в общем осуществляется так же как и для светомикроскопического исследования. Однако есть и некоторые особенности. Большая глубина резкости изображения в РЭМ позволяет получать дополнительную информацию, проводя глубокое травление шлифов. В то же время при получении изображений в отраженных электронах шлифы травлению не подвергаются.

Перед испытанием образцы должны быть тщательно очищены, чтобы не образовывались газообразные продукты, затрудняющие получение требуемого вакуума при откачке микроскопа и загрязняющие его колонну. Рекомендуется проводить очистку образцов в различных растворителях с использованием ультразвука. При проведении топографических исследований нельзя допускать окисления поверхностей излома.

Важным требованием, которое предъявляется к образцу, является отсутствие электростатической зарядки поверхности. Изменение поверхностного заряда изменяет выход вторичных электронов, снижает разрешающую способность и искажает изображение. Зарядки непроводящих образцов можно избежать, используя низкое напряжение пучка или покрывая образец тонкой проводящей пленкой из золота, графита и т.д. Для обеспечения хорошего электрического контакта объекта исследования с предметным столиком и для его фиксации при наклоне стола используют специальные токопроводящие клеи. Образец также должен свободно помещаться в камеру для того, чтобы можно было его наклонять по отношению к пучку. Кроме того, образцы должны быть стабильны в условиях вакуума и под действием электронного пучка. Они не должны иметь остатков органических веществ, которые могут вести к образованию загрязняющей пленки на образце.

#### 4.4. МЕТОД ДИФРАКЦИИ ОТРАЖЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ ДОЭ (EBSD)

Альтернативным рентгеновскому дифракционному методу измерения полюсных фигур при количественном текстурном анализе является метод дифракции отраженных электронов (EBSD – *Elektron Backscatter Diffraction*), который позволяет определять ориентировку отдельных кристаллитов на поверхности массивных образцов, анализировать текстуру, получать трехмерные объемные реконструкции микроструктуры на последовательных срезах поверхности объектов, а в комбинации с анализом химического состава может быть использован для идентификации неизвестных фаз. Метод основан на детальном анализе линий Кикучи.

В основе этого метода лежит эффект каналирования электронов. Если первичные электроны при облучении объекта движутся между рядами атомов, образующих систему кристаллографических плоскостей (по "каналам"), то вероятность их взаимодействия с атомами мала и они проникают на большую глубину. Количество электронов (отраженных и вторичных), покинувших облучаемую пучком поверхность, при этом быстро уменьшается. Из теории дифракции известно, что для электронов падающих на кристалл под точным Брегговским углом для данной системы плоскостей происходит резкое увеличение глубины проникновения электронов в материал мишени (эффект Бормана) и на экране возникает



узкая темная линия, параллельная данной системе кристаллографических плоскостей. Угол входа электронов определяется отклонением пучка от оси прибора и в процессе сканирования изменяется. При малых увеличениях прибора ( $10\div 20\times$ ) максимальный угол отклонения пучка от оптической оси при сканировании составляет приблизительно  $\pm 10^\circ$ . Если величина брегговского угла для какого-то семейства плоскостей лежит в этом интервале углов, возникнет контраст каналирования в виде полосы отображающей это семейство плоскостей. В случае, когда это условие удовлетворяется для нескольких семейств плоскостей, на экране монитора формируется изображение пересекающихся полос, каждая из которых связана со своим определенным семейством кристаллографических плоскостей. Этот контраст получил название контраста каналирования. Обычно он используется для определения пространственной ориентировки кристалла или отдельных его участков.

Принцип работы EBSD заключается в следующем: образец, наклоненный на угол  $70^\circ$ , помещается в РЭМ (рис. 4.26) и исследуемая поверхность подвергается автоматическому пошаговому сканированию «от точки к точке». Дифрагированные электроны, обратно рассеянные от каждой точки сканирования, формируют дифракционную Кикучи-картину на флуоресцентном экране цифровой видеокамеры, установленной внутри микроскопа (рис. 4.27). Каждая из полос соответствует определенной группе кристаллических плоскостей. Результирующая картина EBSD состоит из множества полос Кикучи. Ширина наблюдаемых полос обратно пропорциональна межплоскостным расстояниям, а углы между полосами равны соответствующим межплоскостным углам. С помощью специальных компьютерных программ автоматически определяется положение каждой из полос Кикучи,

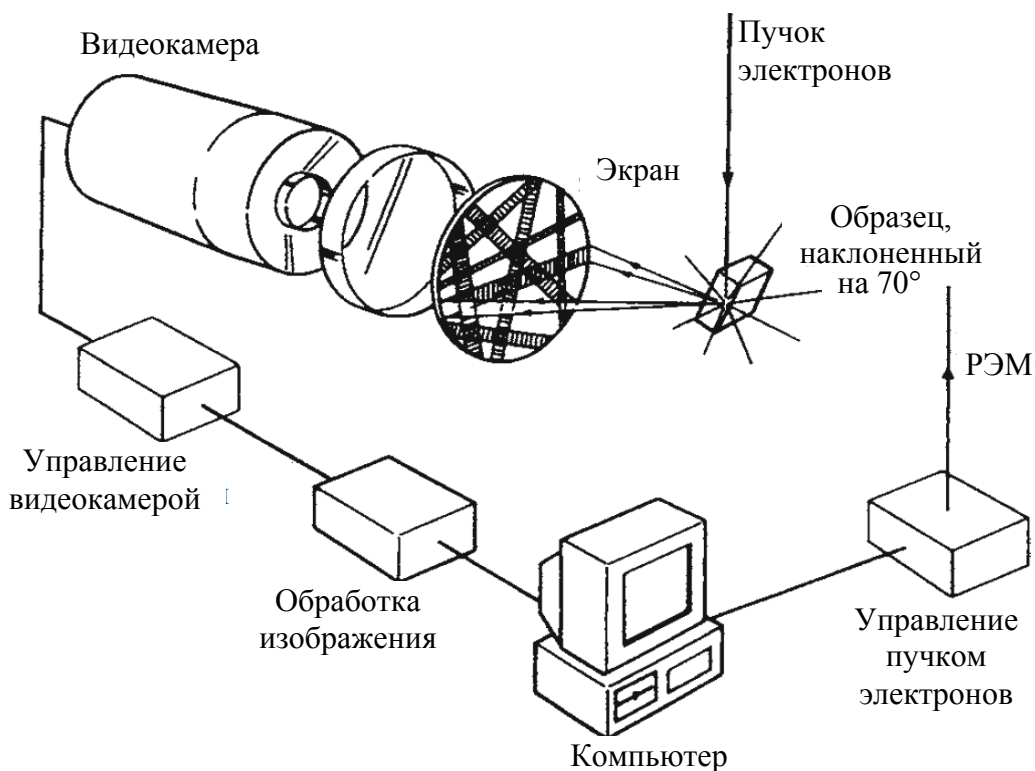


Рис. 4.26. Схема автоматического анализа картин дифракции обратно рассеянных электронов (EBSD)

производится сравнение с теоретическими данными о соответствующей кристаллической фазе и быстро вычисляется трехмерная кристаллографическая ориентация.

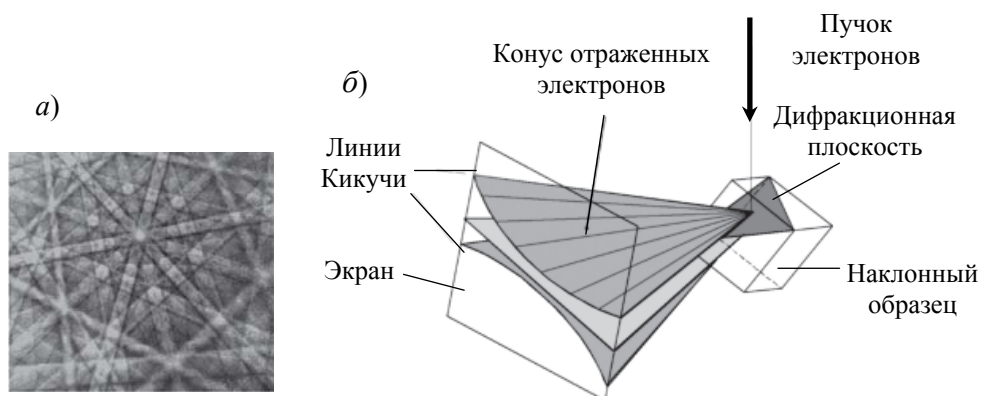


Рис. 4.27. Вид Кикучи-линий (а) и схема их формирования на экране электронного микроскопа (б)

Процесс повторяется до тех пор, пока не будет отсканирована заданная площадь поверхности образца. Кристаллиты с разной ориентировкой производят отличающиеся друг от друга картины EBSD (рис. 4.28). Весь процесс от начала до конца занимает менее секунды.

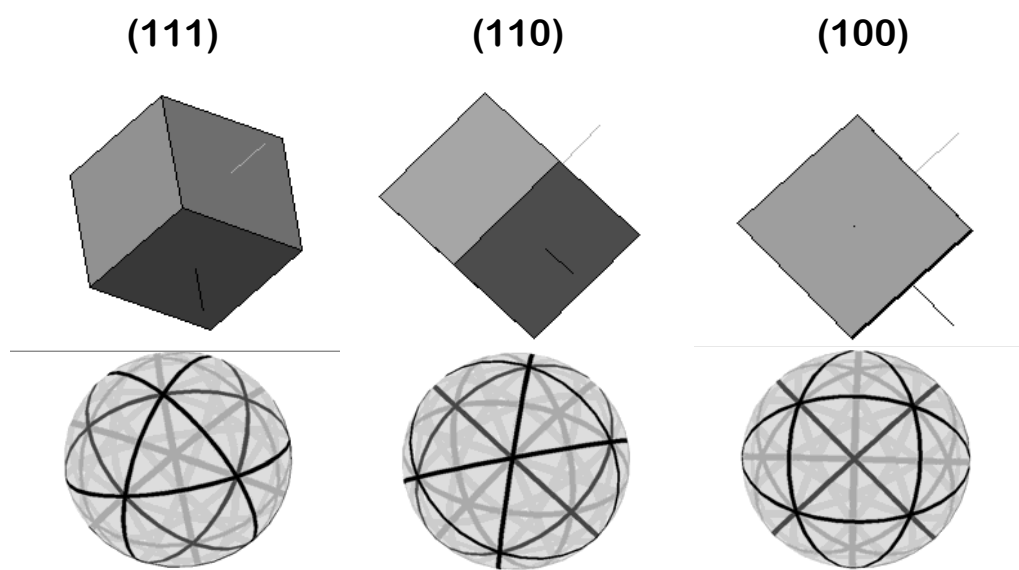


Рис. 4.28. Кристаллиты разной ориентации производят отличающиеся друг от друга картины EBSD (Кикучи)

На основе полученных карт пространственного распределения ориентировок генерируются данные о характере зеренной структуры, спектре разориентировок и текстуре.

На обзорной EBSD-карте зерна окрашиваются в соответствии с их кристаллографической ориентировкой (цветовой код ориентировок показан в правых нижних углах рисунка) (рис. 4.29).

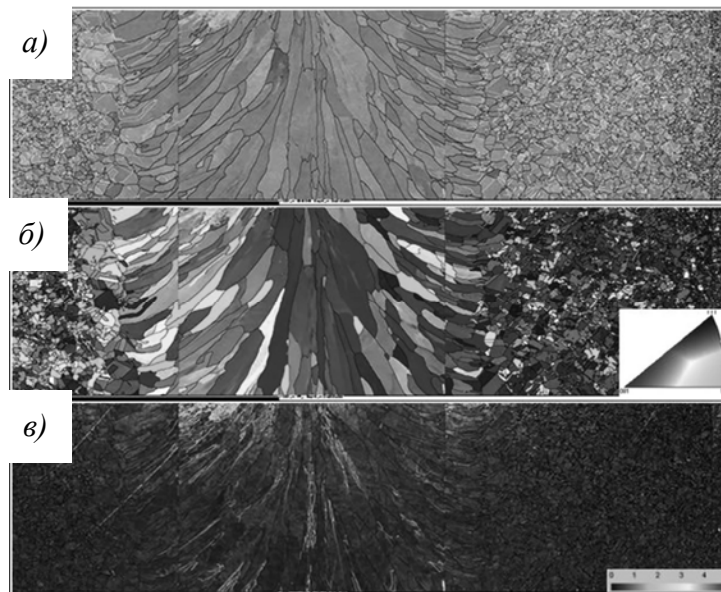


Рис. 4.29. EBSD-карты сварного шва: *а* – электронное изображение границ зерен; *б* – ориентационная карта (в правом нижнем углу условные обозначения для карты ориентации – обратная полюсная фигура); *в* – карта определения степени однородности деформации (более темные участки деформированы предпочтительно по отношению к более светлым)

Данную методику можно использовать для исследования морфологии частиц, дефектов структуры, микродеформаций, изучения зерен и межзёрренных границ, распределения фаз и для получения трехмерного изображения структуры объекта с помощью реконструкции из карт последовательных сечений.

Преимуществом использования картин ДОО является высокое пространственное разрешение – на уровне первых десятков нанометров. Можно разделить фазы одинакового состава, но различной кристаллической структуры.

#### 4.5. ТЕХНИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ РАСТРОВОГО ЭЛЕКТРОННОГО МИКРОСКОПА

Электронный микроскоп позволяет:

1. Непосредственно исследовать большие площади поверхностей на массивных образцах и даже деталях в широком диапазоне увеличений от 10 до 50 000 и выше с достаточно высоким разрешением. При этом не требуется как для ПЭМ выполнение сложных и длительных операций по изготовлению специальных объектов – реплик, прозрачных для электронного луча. Исключается возможность погрешностей вследствие деформации реплик при снятии их с объекта и под действием электронного луча.

2. На РЭМ можно исследовать общий характер структуры всей поверхности объекта при малых увеличениях и детально изучить любой интересующий исследователя участок при больших увеличениях. При этом отпадает необходимость в разработке специальных прицельных методов. Переход от малых увеличений к большим на РЭМ осуществляется быстро и просто. Возможность быстрого изменения увеличения в процессе работы микроскопа от 10 до 50 000 позволяет легко устанавливать полезное увеличение. Оно определяется как

$$M_{\text{пол}} = 200 / d,$$

где 200 – предельная разрешающая способность человеческого глаза в микрометрах (0,2 мм);  $d$  - диаметр соответствующего элемента изображения в мкм. Нужно также иметь ввиду, что изображение будет точно сфокусировано, когда область зондирования пучком на образце меньше, чем размер элемента изображения.

3. РЭМ имеет большую глубину фокуса, что позволяет наблюдать объемное изображение структуры с возможностью ее количественной оценки. Создаются условия прямого изучения структуры поверхностей с сильно развитым рельефом, например, изломов.

4. РЭМ обычно снабжен микроанализаторами химического состава, что позволяет получать более полную информацию о поверхности изделия.

Предельная разрешающая способность РЭМ порядка 100 Å, предельное увеличение – до 100.000 раз.

- Основная задача РЭМ – исследование структуры через рельеф поверхности. Следовательно, необходимо травление. Но травление отличается от методов травления образцов для металлографии, так как в световом микроскопе контраст изображения зависит от взаимодействия электро-магнитного светового излучения с поверхностным слоем и допускается образование на поверхности окисных пленок. В РЭМ это не допустимо. Соответственно, реагенты для обработки поверхности должны быть принципиально другие.

Образец также полируется под микрошлиф, затем производится химическое или электролитическое травление. Должно происходить избирательное растворение различных элементов структуры с различной скоростью, равномерное подтравливание матрицы без взаимодействия с дисперсными выделениями вторых фаз. Характер травления в различных участках матрицы должен быть однородным. Важно, чтобы на поверхности не оставалось нерастворимых продуктов взаимодействия травителя с материалом образца, так как это искажает рельеф поверхности. Т.е. продукты взаимодействия должны быть растворимыми. Поэтому, составы травителей для различных материалов специально разрабатываются.

Травление может быть не только химическое, но и:

- 1) термическое вакуумное (когда испарение различных фазовых составляющих идет с различной скоростью);

- 2) ионное (с помощью пучка ускоренных ионов инертных газов – He, Ar).

Изучая рельеф поверхности после травления позволяет наблюдать размер, форму, ориентировку выделений (рис. 4.30).

Современные РЭМ снабжены программным обеспечением, позволяющим проводить автоматизированную обработку изображений, включающую оценку дисперсности, среднего размера протяженности границ, формы и других параметров структуры материалов. Варьирование увеличений в широком диапазоне и большая глубина резкости, достигаемая в

микроскопе, значительно упрощают исследование поверхностей тонких объектов – торцевой поверхности тонкого листа, микронной проволоки и др.

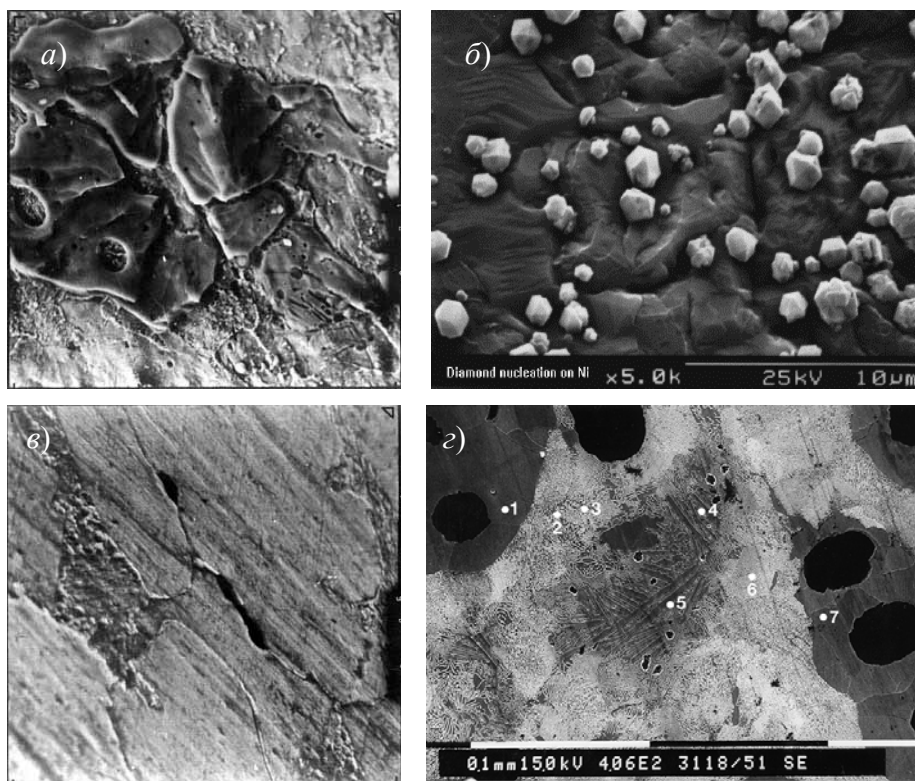


Рис. 4.30. Вид сульфида Mn на поверхности макротрещины, сталь 12XM,  $\times 600$  (а); алмазные кристаллы, зародившиеся на поверхности Ni (б); сульфиды на границе зерен и водородная трещина 12XM,  $\times 600$  (в); феррит (темный), перлит (светлые участки) и игольчатые выделения карбидов (в центре) стали после обработки холодом (г)

Высокая разрешающая способность РЭМ делает целесообразным его использование для металлографического исследования не только дисперсных элементов структуры: частиц второй фазы, ямок травления, пор, но и также начальных очагов разрушения металла при коррозии, эрозии, износе и других видах внешнего воздействия (Рис. 4.31).

Изображение можно получить и без травления на полированной поверхности (в отраженных электронах), но контраст этого изображения будет зависеть от распределения элементов по атомному номеру  $z$ . Необходимо обеспечить хорошую электропроводность поверхности для обеспечения стекания разряда

- На РЭМ успешно изучают порошки, в которых важно оценить морфологию частиц, их дисперсность и другие параметры, требующие получение объемной информации. Большая глубина фокуса РЭМ позволяет отчетливо и одновременно наблюдать частицы порошка, сильно отличающиеся по размерам, например, с радиусом частиц 0,05 мкм и 1 мм. Обилие полутонов на изображениях, получаемых в РЭМ, создает впечатление объемности и часто позволяет правильно представить себе пространственную конфигурацию элементов структуры исследуемого объекта. Для более сложных случаев можно использовать метод стереопар, обеспечивающий объемное изображение. В качестве примера приведены фотографии порошков, отличающимися химическим составом и технологией получения (рис. 4.32).

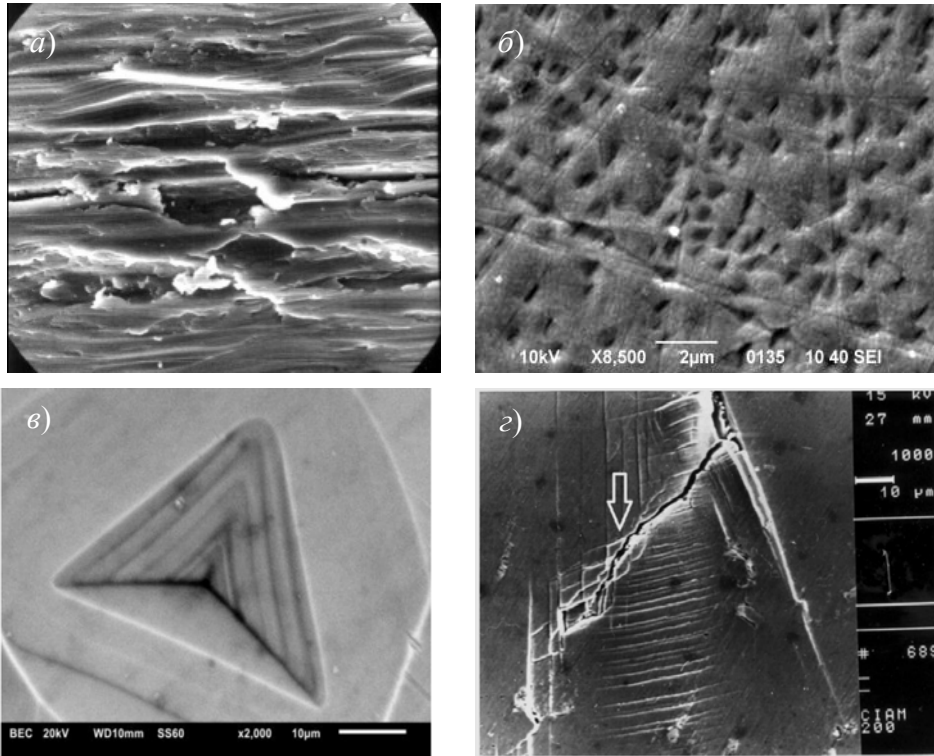


Рис. 4.31. РЭМ изображение поверхности трения образца, сталь 12Х18Н10Т (а); поры, образовавшиеся при травлении InP 20%-ным раствором HF (б); РЭМ изображение дислокационной террасчатой ямки травления в кристалле Ge (в); развитие вторичной трещины, идущей в обход препятствия по двум системам скольжения  $\times 1000$  (з)

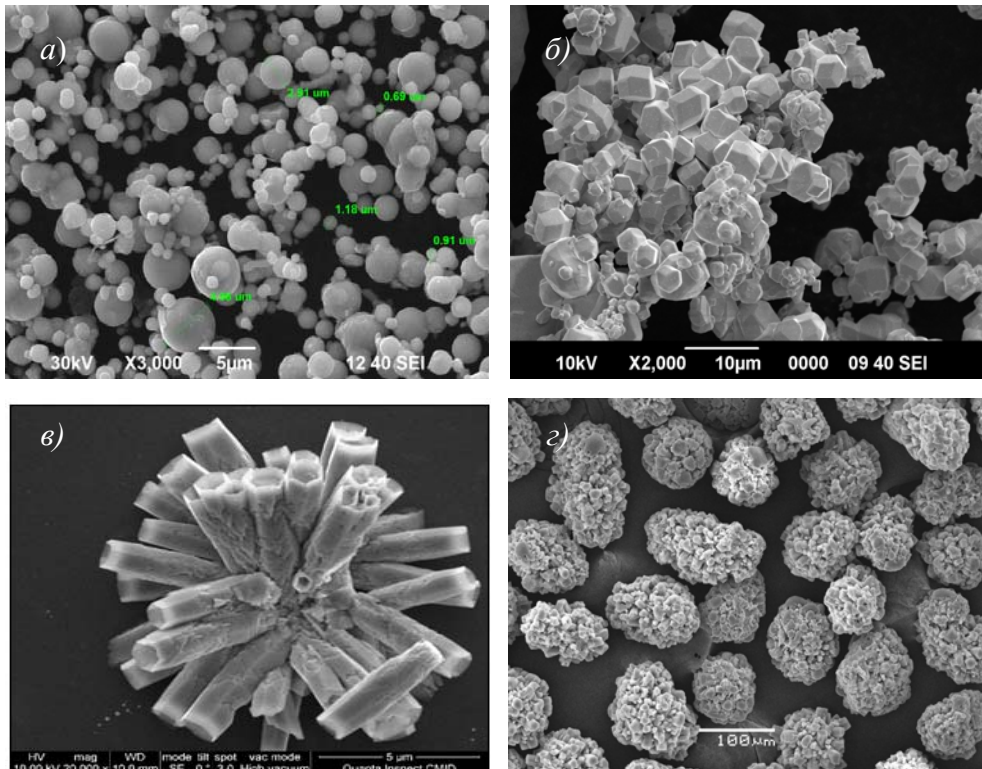


Рис. 4.32. Электронно-микроскопические изображения порошков: а – железа; б – WC; в – нанопорошок ZnO, выращенный на кремниевой подложке;

- Самостоятельный интерес представляет получение изображения поверхности излома – фрактографические методы получения объектов для исследования. Рельеф создается поверхностью разрушения, по которой прошла магистральная трещина). Видны особенности процесса роста трещин, влияние неоднородности структуры материала. Локальная пластическая деформация искажает характер рельефа поверхности разрушения. На фрактограммах видны гетерогенные включения на поверхности излома. Для выявления отдельных включений, материалы с хорошей пластичностью разрушают при криогенных температурах, т.е. материал охрупчивают (Рис. 4.33). ЭВМ в системе РЭМ позволяет количественно анализировать изображение изломов методами математической статистики, корреляционного анализа и др.

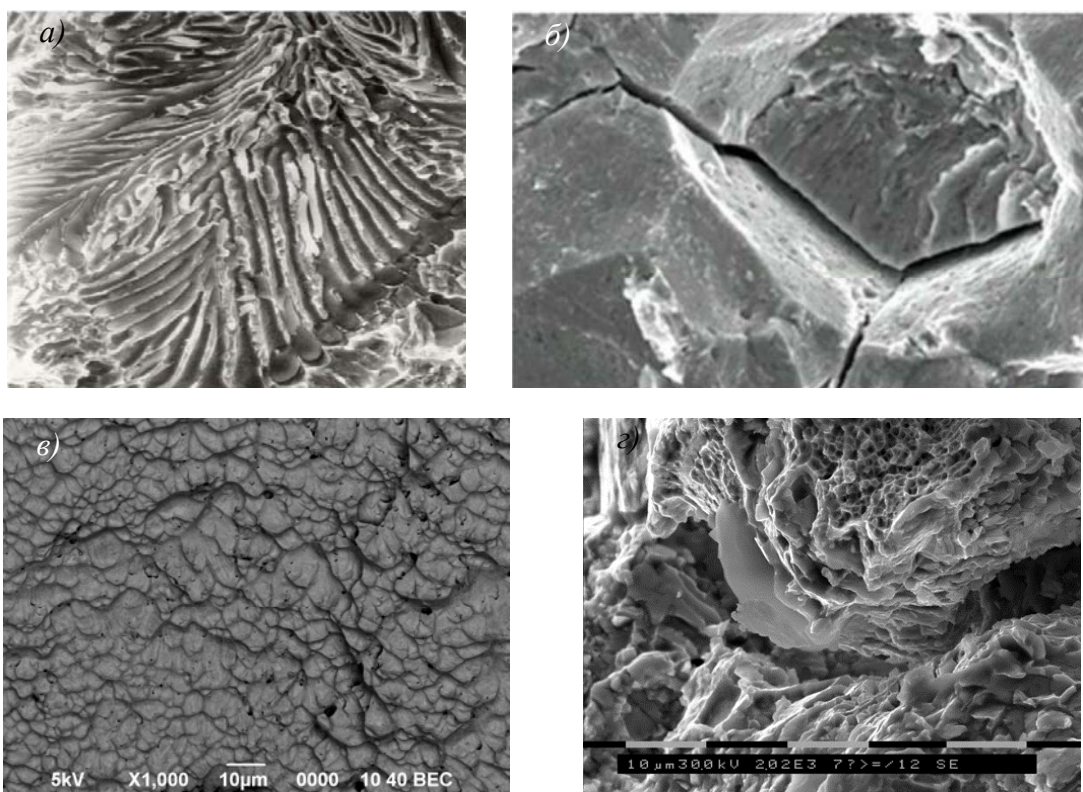


Рис. 4.33. Ручьистый рельеф при хрупком разрушении (а); межзеренный вид разрушения (б); фрактограмма стального образца после испытаний на разрыв (в); вязкий излом (г)

- Эффект композиционного контраста позволяет на РЭМ наблюдать и ранжировать по среднему атомному номеру имеющиеся в образце фазы (Рис. 4.34). Метод не требует предварительного травления шлифа, что позволяет одновременно осуществлять *локальный микрорентгеноспектральный анализ* химического состава образца. В настоящее время практически все РЭМ имеют приставки-микроанализаторы. Используя композиционный контраст выявляют фазы, границы зерен и, исследуя их с помощью микроанализатора, устанавливают характер распределения элементов по сечению зерна, химический состав различных включений. Компьютерная система РЭМ с использованием банка данных позволяет по химическому составу идентифицировать фазы.

- Катодолюминисценция позволяет определять включения и фазовый состав

неметаллических и полупроводниковых материалов (Рис. 4.35 ).

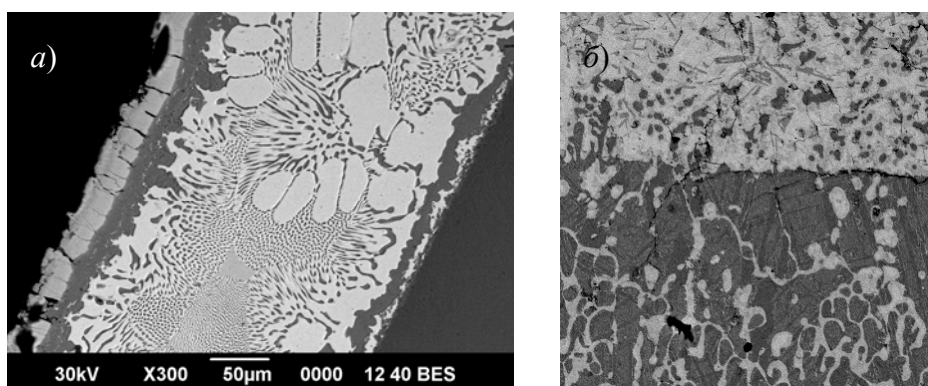


Рис. 4.34. Фотография паяного соединения, сделанная в режиме композиционного контраста. Эвтектический припой Ag72-Cu 780 (а); оксидная (тёмные поля) и металлическая (светлые поля) составляющие (б)

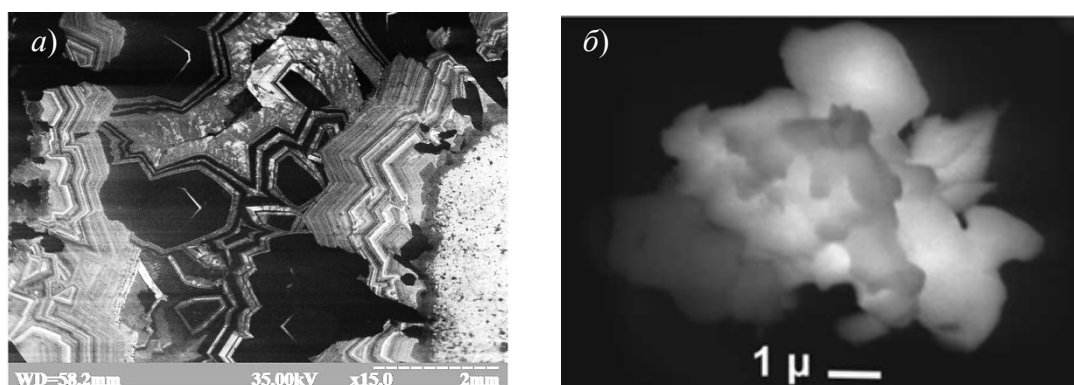


Рис. 4.35. Катодолуминесцентное изображение агрегатов флюорита и кварца (а); и частицы люминофора UVWB-03 (б)

- Анализ потока прошедших через образец электронов дает представление о структуре фольг, подобно ПЭМ. РЭМ позволяет регистрировать магнитные поля и выявлять доменную структуру. Большие камеры для образцов в РЭМ дают возможность монтировать в них приспособления для проведения различных испытаний. Большая глубина фокуса РЭМ позволяет исследовать кинетику процессов в образце под действием механических нагрузок, магнитного и электрического полей, химических реактивов, нагрева и охлаждения.

- В РЭМ предусматривается установка различных приставок для получения дополнительной информации о материалах. Характеристическое рентгеновское излучение служит для оценки химического состава материала, в том числе его локальных областей.

- В настоящее время для РЭМ может быть использовано до 60 приставок различного функционального назначения.



## 5. МИКРОРЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ (ЭЛЕКТРОННО-ЗОНДОВЫЙ)

### 5.1. ОБЩАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Под рентгеноспектральным микроанализом понимают определение элементного состава микрообъемов по возбуждаемому в них характеристическому рентгеновскому излучению. Рентгеноспектральный микроанализ основан на тех же принципах, что и «обычный» эмиссионный рентгеноспектральный анализ. Отличие РСМА в том, что возбуждение первичного излучения осуществляется в сравнительно малых объемах образца очень узким электронным зондом, подобным используемому в растровом электронном микроскопе (РЭМ). Поэтому базой для рентгеновского микроанализа служит электронно-оптическая система растрового электронного микроскопа. Часто эти два прибора совмещают в одном, который называется РЭММА (Растровый Электронный Микроскоп с Рентгеновским Микроанализатором).

При проникновении первичных электронов в образец они тормозятся не только электрическим полем атомов, но и непосредственным взаимодействием с электронами атомов материала образца. В результате этого первичные электроны могут выбивать электроны с внутренних  $K$ -,  $L$ - или  $M$ -оболочек, оставляя атом в энергетически возбужденном состоянии. Образующиеся вакансии заполняются переходами электронов с более высоких энергетических уровней. Атом переходит в основное состояние, избыточная энергия выделяется. Поскольку энергия возникающего кванта зависит только от энергии участвующих в процессе электронных уровней, а они являются характерными для каждого элемента, возникает характеристическое рентгеновское излучение. Так как каждый атом имеет вполне определенное конечное число уровней, между которыми возможны переходы только определенного типа, характеристическое рентгеновское излучение дает дискретный линейчатый спектр.

Возможны две схемы спектрального анализа:

- определение длин волн характеристического излучения;
- анализ по энергии характеристического излучения.

Если определить энергии или длины волн спектра характеристического рентгеновского излучения, то можно сделать выводы об элементах, содержащихся в образце, т.е. провести качественный анализ. Это есть основа рентгеновского микроанализа.

Если по характеристическому спектру можно определить интенсивность линий участвующих элементов (как правило  $\alpha$ -линий), то на этой основе можно выполнить количественный анализ элементов.

Длины волн могут при этом изменяться в пределах от  $67 \text{ \AA}$  у бора до  $0,11 \text{ \AA}$  у урана, и энергия может меняться от 1 до 40 эВ.

Рентгеновские линии, возникающие при переходах электронов на одноименную оболочку, составляют одну спектральную серию ( $K$ -,  $L$ -,  $M$ -серии). В качестве примера фрагмент подобного спектра приведен на рис. 5.1. По закону Мозли, для рентгеновских

линий внутри одной серии существует прямая зависимость энергии излучения и атомного номера химического элемента:

$$E = p(z - q)^2,$$

где  $E$  — энергия,  $z$  — атомный номер эмитирующего атома;  $p$  и  $q$  — константы.

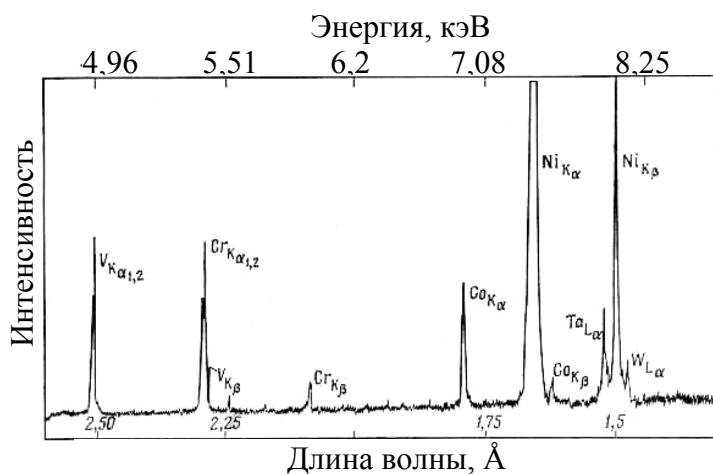


Рис. 5.1. Пример характеристического спектра

Длины волн характеристического излучения практически одинаковы, независимо от того, какие соединения образует данный элемент – будь то карбид, нитрид или чистый металл. Поэтому, если разложить в спектр характеристическое рентгеновское излучение, образующееся при возбуждении мишени, состоящей из атомов разного сорта, то по наличию спектральных линий тех или иных элементов можно определить качественный, а по их интенсивности, и количественный элементный состав.

Проще всего спектр можно измерить, направляя излучение на непрерывно вращающийся монокристалл, у которого параллельно поверхности расположены определенные плоскости  $hkl$  с межплоскостными расстояниями  $d_{hkl}$ . Монохроматическое излучение отражается от монокристалла в соответствии с законом Вульфа-Брегов  $2d \sin\Theta = n\lambda$ , где  $\Theta$  – угол, под которым на кристалл падает рентгеновское излучение.

Т.е. монокристалл является своеобразным фильтром, который пропускает-усиливает лучи определенной длины волны при заданном его положении (табл. 5.1).

Таблица 5.1

Порядковый номер элемента $z$	Напряжение в кВ		
	$K$ -серия	$L$ -серия	$M$ -серия
92 U	115	21,70	5,54
57 La	38,7		
42 Mo			0,51
30 Zn		1,20	
12 Mg	1,30		

Наблюдается снижение напряжения возбуждения по мере уменьшения атомного номера от 115 кВ до 1,30 кВ для *K*-серии, от 21,70 до 1,20 кВ для *L*-серии и от 5,54 до 0,51 кВ для *M*-серии. Чем меньше  $z$ , тем меньше потенциал возбуждения.

Линий, характеризующих каждый элемент, довольно много, и в отдельных случаях возможно наложение линий от разных элементов, что затрудняет применение анализа. Использование различных ускоряющих напряжений при работе с анализатором позволяет избавиться от ненужных линий. Во многих микроскопах-анализаторах для определения элементов от бора до урана используются 4 кристалла-анализатора:

А) LiF –  $d = 2,01 \text{ \AA}$  (удобен для регистрации излучения в диапазоне  $\lambda = 0,7-3,5 \text{ \AA}$ );

Б) пентаэритрит  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_4$  «РЕТ» –  $d = 4,39 \text{ \AA}$  (диапазон  $\lambda = 2,5-10 \text{ \AA}$ );

В) кислый фталат калия  $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{K}$  «КАР» –  $d = 13,3 \text{ \AA}$  ( $\lambda = 6-25 \text{ \AA}$ );

Г) стеарат свинца –  $d = 49 \text{ \AA}$  (для очень легких элементов –  $\lambda = 15-100 \text{ \AA}$ ).

Таким образом для легких элементов, у которых  $\lambda$  от 6-7  $\text{ \AA}$ , используются кристаллы с большими  $d$  – стеарат свинца и КАР, для тяжелых – с малыми  $d$  – LiF и РЕТ. В качестве приемника излучения – датчиков применяются проточные пропорциональные детекторы.

Метод универсален. Применим в широком диапазоне элементов, начиная с бора ( $z = 5$ ). Если  $z < 4$  (очень легкие элементы – H, He, Li, Be), то *K*-серия слишком длинноволновая ( $\lambda \sim n \cdot 100 \text{ \AA}$ ). Такое излучение невозможно идентифицировать, т.к. оно поглощается в вакууме входным окном детектора. С 4 до 92 элемента длины волн характеристического излучения лежат в диапазоне от 0,1  $\text{ \AA}$  до 1000  $\text{ \AA}$  (1000  $\text{ \AA}$  –  $z = 4$ ; 0,1  $\text{ \AA}$  –  $z = 90$ ). Регистрировать такое жесткое излучение сложно, так как с уменьшением длины волны (т.е. с увеличением энергии) падает эффективность.

Обычно работают в диапазоне длин волн 1-2  $\text{ \AA}$ . Поэтому выбирают наиболее удобные серии:

для легких элементов присуще характеристическое излучение *K*-серии –  $z$  от 5 до 20 (с В до К). Идентифицирование элементного состава проводят при регистрации *K*-серии характеристического излучения. Ориентируются на более интенсивную линию в спектре –  $K_{\alpha_1}$ ;

дальше – с 21 по 37 (до Rb) – *K*-серия все более жесткая – регистрируют элементы по *K*-, но ближе к 37 переходят на *L*-сериию. Т.е. можно работать и по *K*-, и по *L*-;

с 37 до 56 (до Ва) регистрируют только *L*-сериию (*K*- – неудобно, так как она жесткая);

с 59 до 92 (до U) ближе к 90 (Th) *L*-серии становятся жесткие, т.е. сначала используем *L*-, потом переходим на *M*-сериию.

Для возбуждений характеристических излучений нужны энергии электронов зонда порядка 10-40 кэВ. Диаметр зонда обычно составляет от 0,1 до 0,5 мкм.

Существует локальный объем, в пределах которого возбуждается характеристическое излучение (рис. 5.2). Линейные размеры этой зоны составляют приблизительно 1 мкм (локальность зависит от диаметра электронного пучка). Из пределов этого объема излучение может выйти с поверхности без особого поглощения.

Кроме характеристического, возбуждается и тормозное излучение. Электроны, сталкиваются (не упруго) с электронами атомов образца. При этом возникает рентгеновское

излучение, с какими-то энергиями, соответствующими потерям энергии в неупругих столкновениях. Получаем сплошной спектр рентгеновского излучения. Размеры этой зоны немного больше.

Характеристическое рентгеновское излучение может возбуждаться не только электронами пучка зонда, но и рентгеновскими  $\gamma$ -квантами с достаточной энергией от других элементов (т.е. возбуждается более жесткими  $K$ -квантами рентгеновского излучения). Такое излучение называется флуоресцентным.



Рис. 5.2. Области возбуждения характеристического и тормозного рентгеновских излучений в образце

## 5.2. РЕНТГЕНОВСКИЕ МИКРОАНАЛИЗАТОРЫ

Микрорентгеноспектральный метод позволяет определять элементный состав с высокой степенью локальности.

При проведении спектрального микроанализа в систему РЭМ вводится рентгеновский спектрометр. Спектрометры могут быть различного типа. Если спектрометр определяет интенсивность излучения  $I$  как функцию длины волны  $\lambda$ , то он относится к типу спектрометров волновой дисперсии, а когда представляет  $I$  как функцию энергии  $E$ , то является энергетическим дисперсионным спектрометром. Таким образом, для анализа характеристического спектра в рентгеноспектральном микроанализаторе (РСМА) используют два типа спектрометров (бескристальный и с кристаллом-анализатором).

### 5.2.1. Спектрометр волновой дисперсии

В спектрометрах волновой дисперсии (СВД) – возбужденное в образце рентгеновское излучение попадает на кристалл-анализатор и «отражается» от него под разными углами  $\Theta$  в зависимости от длины волны  $\lambda$  в соответствии с законом Вульфа-Брэггов. Отраженное излучение регистрируется проточным пропорциональным счетчиком (рис.5.3).

Рентгеновское излучение, попадая в счетчик через бериллиевое окно 4, вызывает ионизацию газа (смеси аргона с метаном). Между катодом 1 и анодом 2 имеется разность потенциалов  $\sim 1,5$  кВ. Электроны движутся к аноду, положительно заряженные ионы – к катоду. Возникает импульс тока, который усиливают и измеряют. Амплитуда импульса пропорциональна энергии рентгеновского кванта. Один квант излучения дает до 350 тыс. пар ионов. Интенсивность излучения определяется скоростью счета количества импульсов.

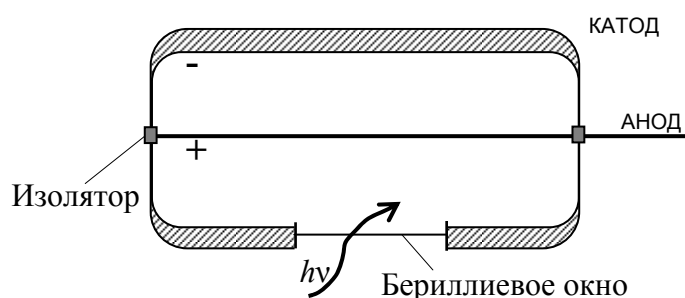


Рис. 5.3. Схема проточного пропорционального счетчика

Спектрометр волновой дисперсии состоит из собственно рентгеновского спектрометра, рентгеновского детектора, а также электроники для регистрации и обработки сигнала.

### 5.2.2. Устройство и принцип работы СВД

Для фокусировки и выделения той или иной линии спектра кристалл-анализатор и приемник излучения перемещаются по так называемому кругу Роуланда – образец, кристалл и счетчик находятся на одной окружности (рис. 5.4).

Для выполнения условий фокусировки кристалл движется по линии вдоль направления оси  $x$ , одновременно поворачиваясь. Детектор движется (со скоростью вдвое большей) по некоторой кривой  $A_1-A_2$ . Центр круга Роуланда – по  $B_1-B_2$ . При этом записывается спектральное распределение рентгеновской эмиссии. Применяемая система фокусировки должна обеспечить попадание в детектор большей части рентгеновских фотонов, вошедших в спектрометр и претерпевших дифракцию на кристалле. Поэтому кристалл-анализатор изгибают по радиусу  $2R$  ( $R$  – радиус фокусирующей окружности Роуланда), чтобы увеличить его полезную площадь, сохраняя при этом постоянным угол  $\Theta$ . При малых длинах волн, соответствующих более тяжелым элементам, кристалл находится в

положении малых углов  $\Theta_1$  в точке 1, а для легких элементов приближается к положению 2, где углы  $\Theta_2$  большие.

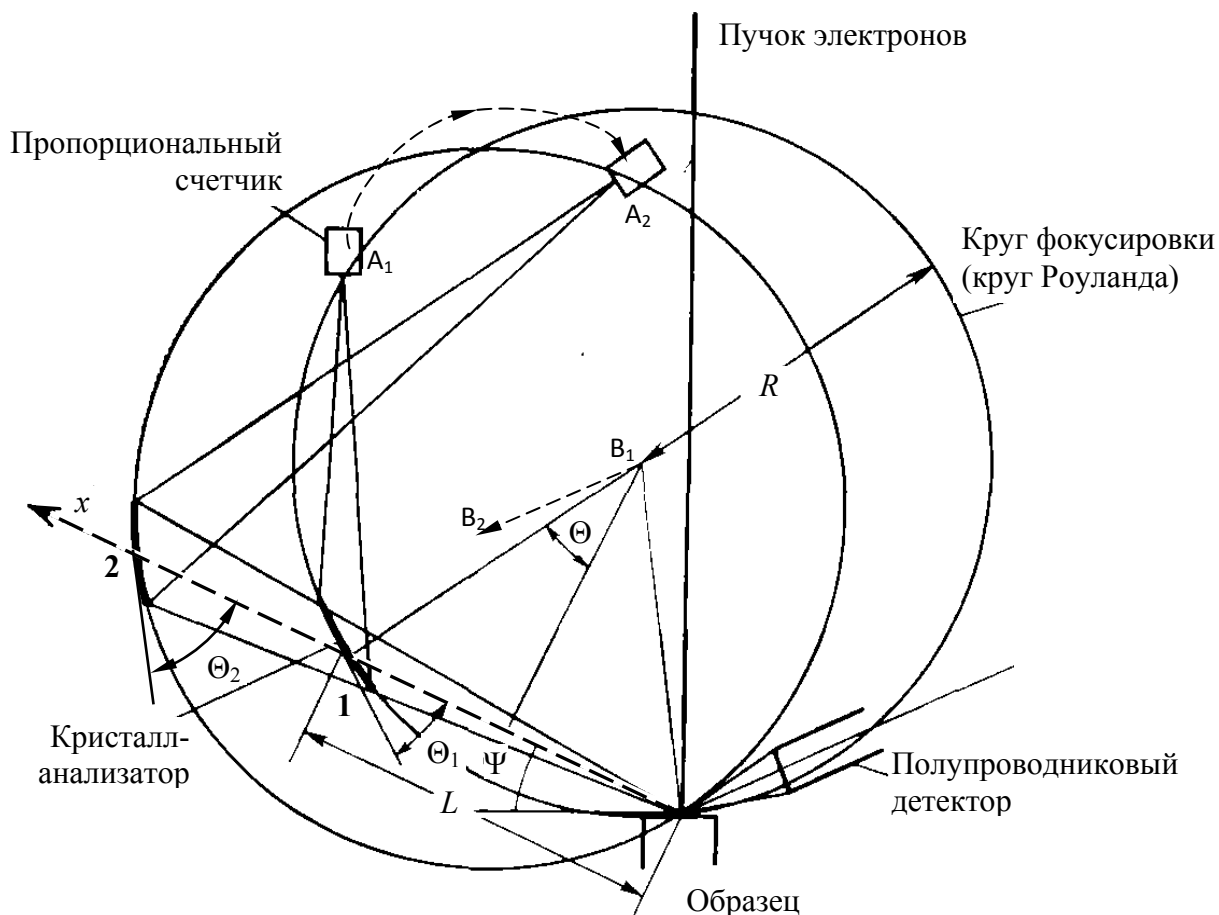


Рис. 5.4. Схема фокусировки в спектральном микроанализаторе

При определении элементного состава бывает удобнее сопоставлять найденные значения  $\lambda$  не с длиной волны соответствующего характеристического излучения  $K$ -,  $L$ - или  $M$ -серий, а с некоторой величиной:

$$L = \frac{R}{d} \cdot \lambda,$$

где  $R$  – радиус круга Роуланда ( $R = 160$  мм),  $d$  – межплоскостное расстояние кристалла-анализатора.

Так как длина волны  $\lambda = 2d \sin\Theta$ , то  $L = 2R \sin\Theta$ , т.е.  $L$  пропорционально углу  $\Theta$ .

Практически  $L$  изменяется от 70 до 230 мм.

При анализе какого-либо элемента после настройки электронной части РЭМ, устанавливают один из четырех кристаллов-анализаторов, предварительно проанализировав таблицу значений  $L$  для различных элементов.

Включают мотор перемещения кристалла-анализатора и счетчика, а также электронного потенциометра, к которому, в конечном счете, подается сигнал,

пропорциональный величине интенсивности зарегистрированного рентгеновского излучения. Записывается график изменения интенсивности сигнала от времени  $I = f(\tau)$  (рис. 5.5.а)

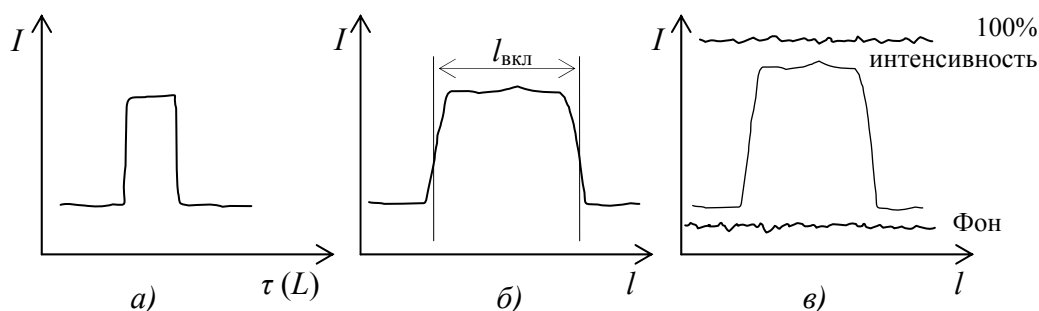


Рис. 5.5. Зависимость величины сигнала счетчика от времени (а), определение линейных размеров включения (б), анализ сигнала счетчика для количественной оценки элемента (в)

Чтобы найти зависимость  $I$  от  $L$ , нужно предварительно проградуировать временную ось в значениях  $L$ , для чего на ней ставится 2-3 отметки в момент прохождения счетчиком каких-либо целых значений  $L$ , по которым можно определить цену деления шкалы диаграммной ленты. Определив  $L$ , соответствующее максимуму пика, по таблицам  $L$ , прилагаемым к прибору, определяют элемент, соответствующий зафиксированному пику.

Определив природу элемента, можно найти распределение его по сечению образца. Для этого устанавливают кристалл-анализатор и датчик в положение максимальной интенсивности, а затем равномерно, с помощью специального двигателя перемещают образец с предметным столиком и регистрируют значения интенсивности. При пересечении какого-либо участка с повышенным содержанием элемента, например, карбида или интерметаллида, будет записана следующая кривая (рис. 5.5.б). Длина  $l_{\text{вкл}}$  характеризует размер этого включения. При этом необходимо проградуировать временную ось диаграммной ленты в десятых или сотых долях миллиметра в зависимости от скорости перемещения образца.

Для количественной оценки элементов, присутствующих совместно с другими элементами, необходимо произвести запись интенсивности чистого 100%-го эталона и уровня фона (рис. 5.5.в). и сопоставить интенсивности изучаемого участка с этим эталоном. Наличие фона обусловлено двумя причинами: во-первых, это тормозное рентгеновское излучение, во-вторых, шумы детектора и регистрирующей системы. Для того, чтобы получить истинную интенсивность характеристической линии, нужно вычесть из пикового значения величину фона.

Необходимо сделать ряд поправок, учитывающих влияние совместно присутствующих элементов.

В современных приборах описанные процедуры осуществляются автоматически с использованием специальных компьютерных программ.

Для определения распределения элементов по всему образцу (построения элементной карты), включают горизонтальную и вертикальную развертки, т.е. подают на отклоняющие катушки соответствующие пилообразные напряжения – реализуют сканирующий режим микроанализатора, а сигнал, подаваемый на самописец, подают на вход видеоконтрольного устройства ВКУ (на управляющую сетку электронно-лучевой трубки). На экране мы увидим в виде светлых пятен картину распределения анализируемого элемента, например, алюминия, по сканируемому участку образца. Если аналогичные исследования провести, анализируя характеристическое излучение титана, получив при этом такое же изображение, но с дополнительными светлыми точками, то совпадающие частицы, очевидно, отвечают соединению алюминия с титаном (рис. 5.6).

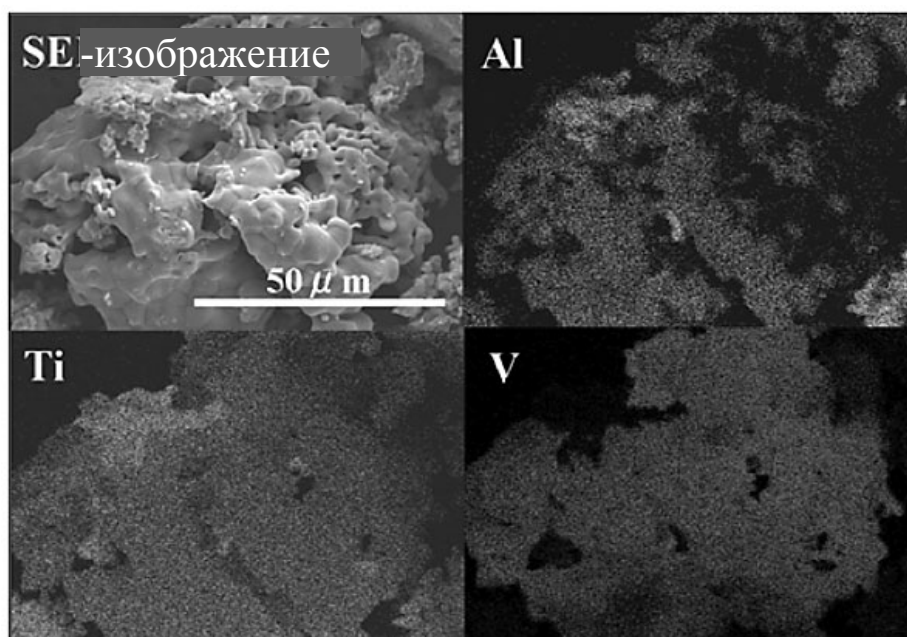


Рис. 5.6. Карта распределения элементов в частице порошка: электронное изображение и изображения в характеристических излучениях Al, Ti, V

В СВД анализ называется дифракционно-дисперсионным, т.к. используется дифракция рентгеновских лучей на кристаллографической плоскости кристалл-анализатора и по положению углов  $\Theta$  определяют длину волны  $\lambda$ .

С помощью спектрометра можно определить элементы с порядковыми номерами от  $z = 4$  (Be) до  $z = 92$  (U). Это требует регистрации излучений с большим интервалом длин волн и, соответственно, применения легко заменяемого набора кристаллов.

Достоинства СВД – хорошее разрешение, анализ начинается с легких элементов от  $z = 5$ .

Недостатки СВД:

1. каждый пик нужно обрабатывать в отдельности;
2. на кристалл-анализаторе теряется много энергии;
3. образцы должны быть без шероховатостей.



### 5.2.3. Энергетический дисперсионный спектрометр

Основой энергетического дисперсионного спектрометра (ЭДС) (бескристалльного) служит полупроводниковый детектор. Рентгеновское излучение попадает непосредственно в детектор, где происходит его регистрация. Регистрируя все излучение одновременно, электронная система «сортирует» импульсы по энергиям и записывает их в соответствующие ячейки памяти (каналы). Таким образом, накапливается весь спектр сразу, в отличие от волнодисперсной системы, где идет последовательное сканирование спектра.

Распределение энергий для различных характеристических излучений элементов носит следующий характер (рис. 5.7):

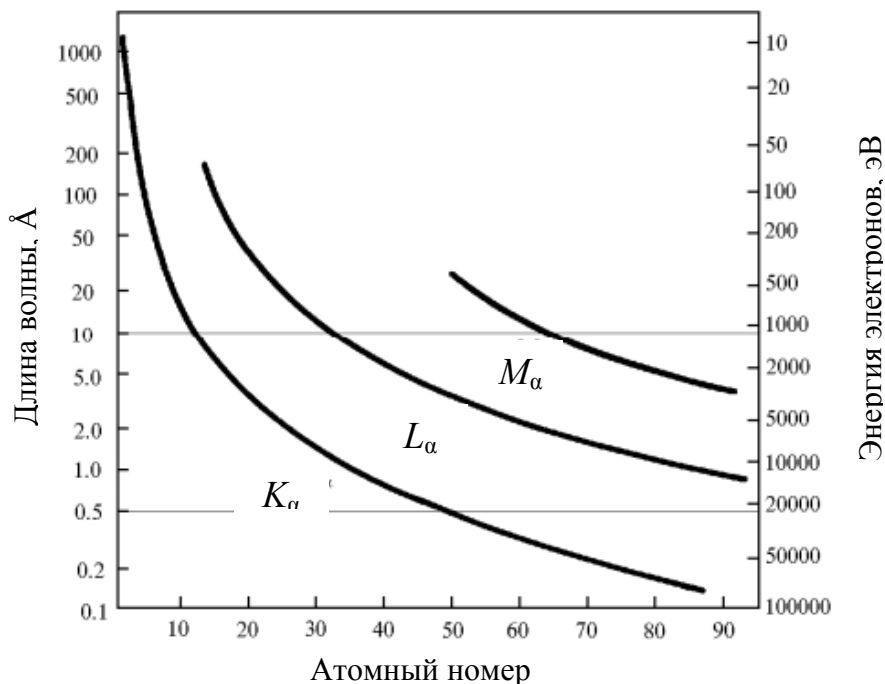


Рис. 5.7. Зависимости длин волн серий  $K_{\alpha}$ ,  $L_{\alpha}$ ,  $M_{\alpha}$  от атомного номера

Линии каждой серии элементов имеют свою, только ей присущую величину энергии. Основой энергодисперсионной системы является полупроводниковый детектор из Si(Li) с  $p-n$  – переходом. Внутри – вакуум, с бериллиевым окном.

Падающее на детектор излучение поглощается атомами кремния в результате фотоэффекта: энергия рентгеновского фотона передается фото- и оже-электронам, которые, в свою очередь, теряют ее в столкновениях с электронами валентной зоны, перебрасывая их в зону проводимости. Последние могут свободно перемещаться по решетке, что обуславливает электрическую проводимость; образовавшиеся дырки также подвижны и участвуют в проводимости. При попадании рентгеновского кванта на слой, на его толщине регистрируется импульс напряжения, пропорциональный энергии кванта (и следовательно, длине волны).

Детектор регистрирует все рентгеновские излучения – тормозное, характеристическое, всех электронов и всех серий. На выходе с такого детектора мы имеем

целый большой набор импульсов по амплитудам. Нужно выделить вполне определенную амплитуду, соответствующую характеристическому излучению анализируемых элементов.

Сигнал с детектора подается в многоканальный анализатор, который позволяет регистрировать и просматривать на экране монитора спектр, включающий пики от всех элементов, входящих в образец (рис. 5.8.б).

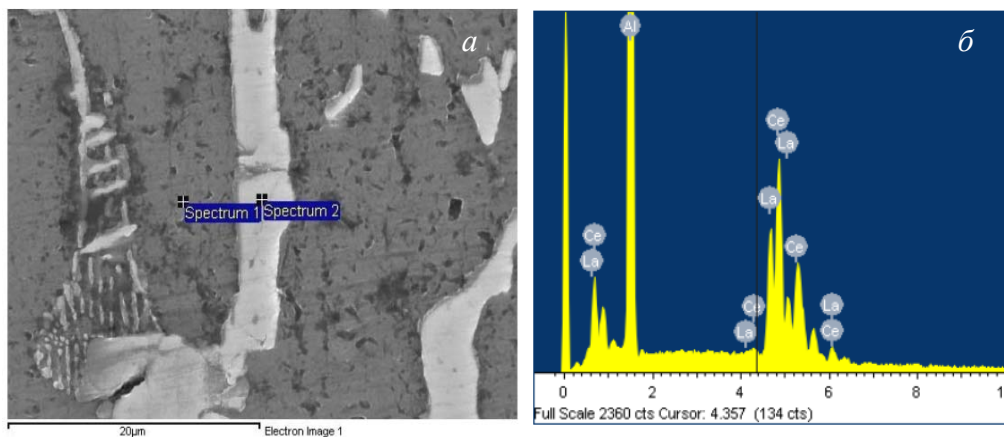


Рис. 5.8. Микрорентгеноспектральный анализ образцов состава Al-La-Ce: *a* – количественный микроанализ в точке; *б* – общий вид спектра, показывающий наличие элементов в точке 2

Метод основан на расчете интенсивностей наиболее интенсивных рентгеновских линий ( $K_{\alpha}$ ,  $L_{\alpha}$  и  $M_{\alpha}$ ) для чистых элементов с помощью теоретической модели. Эти интенсивности корректируются далее методом ZAF и затем вводится поправка на поглощение в окне детектора для используемой энергодисперсионной системы.

Для того, чтобы детектор не терял своих аналитических свойств, он постоянно охлаждается жидким азотом. Его достоинства:

1. Быстрая эксплуатационная готовность. Для снятия рентгеновского спектра требуется всего лишь несколько минут, в то время как при работе со спектрометрами волновой дисперсии необходимо затратить на ту же операцию один или несколько часов.
2. Амплитудное разрешение полупроводниковых счетчиков в 5 раз лучше, чем у пропорциональных.
3. Возможность быстрого определения одновременно всех элементов;
4. Возможность исследовать шероховатые поверхности;
5. Качественный анализ до 0,1% по массе.

Недостатками ЭДС являются:

1. примерно на порядок меньшее энергетическое разрешение по сравнению с СВД;
2. возможность идентифицировать элементы начиная только с порядкового номера  $Z = 11$  (Na);
3. сложность установки.

### 5.3. УСТРОЙСТВО И РАБОТА РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОГО МИКРОАНАЛИЗАТОРА

На рисунке 5.9 показано устройство РЭММА. Источник – электронная пушка (1) состоит из катода, анода и экрана Венельта. Поперечные размеры места пересечения электронов – кроссовера – определяют линейные размеры источника (около 100 мкм). Конденсор (2) уменьшает размеры источника в сотни раз, объективная линза (3), фокусирует пучок на поверхности. Диаметр зонда обычно составляет 0,1 до 0,5 мкм. Поверхность образца (9) должна быть хорошо отполирована. Образец должен обеспечивать хорошую способность токозаряда (т.е. должна быть хорошая электропроводность). Если этого нет, надо обеспечить стекание заряда – на поверхность образца напыляется тонкая токопроводящая пленочка (углеродная, Au – толщиной ~ 100-150 мкм). Предметный столик позволяет перемещать образец вправо-влево, вверх-вниз, иногда обеспечивается наклон к пучку.

На детектор (6) попадают и характеристическое, и тормозное, и флуоресцентное излучение.

Рентгеновский спектрометр (**кристалл-анализатор** (рис. 5.4) – 5) – монокристалл, вырезанный таким образом, чтобы параллельно его внешней поверхности располагались

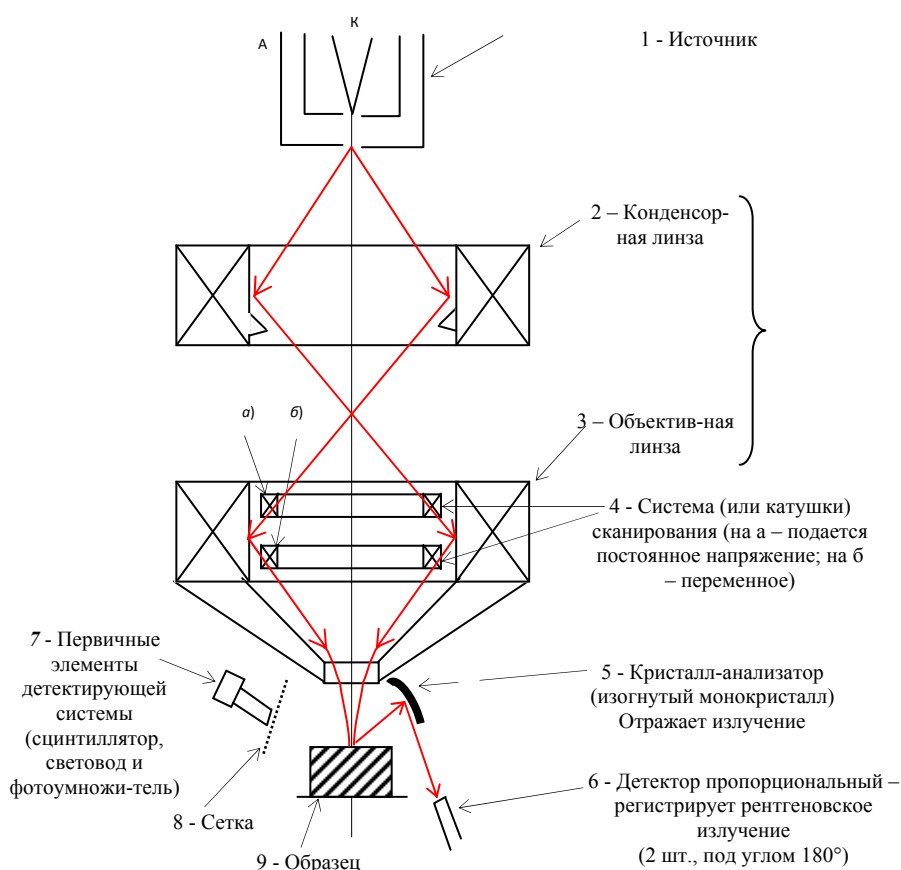


Рис. 5.9. Устройство РЭММА

кристаллографические плоскости с высокой рассеивающей способностью для рентгеновского излучения (функции кристалл-анализатора похожи на функции кристалл-монокроматора). Т.к. в монокристалле имеется вполне определенное расстояние  $d$  между кристаллографическими плоскостями, и если на него направлять поток электронов, то угол дифракции будет описываться законом Вульфа-Брегга:  $2d\sin\Theta=\lambda$ .

Задачи спектрометра – зарегистрировать излучение с определенной длиной волны. По отношению к падающему пучку рентгеновского излучения под определенным брегговским углом ориентируют кристалл-анализатор, чтобы отражалась только определенная длина волны  $\lambda$ .

В наборе существует целый ряд из 3-4 спектрометров. Как правило, они располагаются последовательно (пакетом), чтобы одновременно регистрировать разные характеристические излучения для анализа разных элементов.

Т.к. нужно хорошее амплитудное разрешение, используют **пропорциональный** детектор (6). Величина импульса рентгеновского кванта на выходе из детектора пропорциональна его энергии, т.е. длине волны.

Можно регистрировать излучение рентгеновским спектрометром с полупроводниковым детектором.

### 5.3.1. Режимы работы спектрометров для регистрации элементов:

1. Образец неподвижен, зонд направлен в определенное место на поверхности образца (место выбирается по электронному изображению участка поверхности). Это точечный режим. Позволяет производить количественный анализ элементов. Если нужно проанализировать другой участок, сдвигаем образец (рис. 5.10).

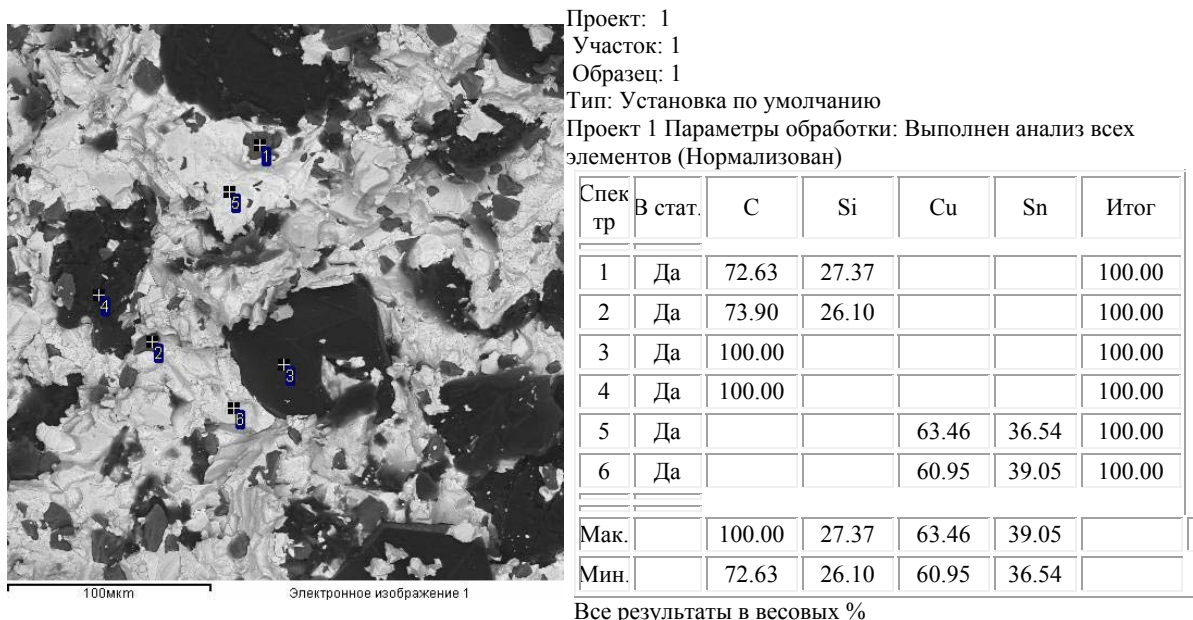


Рис. 5.10. Пример анализа элементного состава в точках

2. Образец перемещается, зонд неподвижен, идет непрерывная регистрация нужных длин волн – можно исследовать распределение элементного состава по заданной траектории (рис. 5.11).

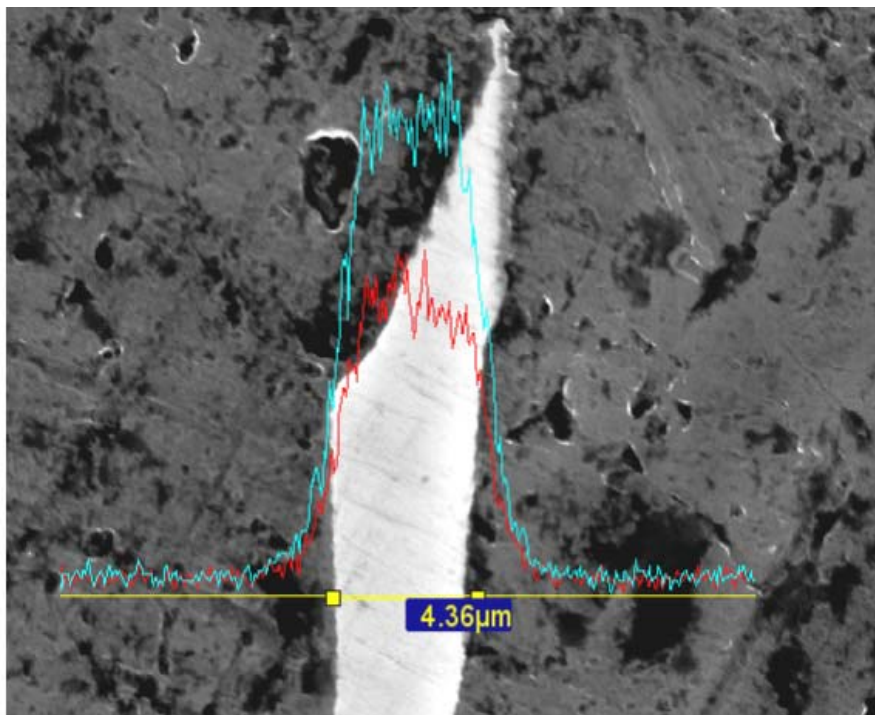


Рис. 5.11. Микрорентгеноспектральный анализ включения в образце состава Al-La-Ce. Профиль распределения La и Ce по линии (x3000)

3. Можно заставить электронный зонд перемещаться в сканирующем, построчечном или растровом режиме.

Сканирующее устройство состоит из 2-х катушек. На одну катушку подается знакопеременное (пилообразное) напряжение – зонд совершает возвратно-поступательные движения. На вторую катушку подается смещение и картинка разворачивается в растр определенных габаритов. Размеры участка сканирования можно задавать. Обычно 10×10 мкм, 40×40 мкм, 60×60 мкм, 100×100 мкм.

При таком сканировании сигнал с рентгеновских спектрометров снимается непрерывно. Этим сигналом модулируется яркость электронного пучка, при этом на экране монитора получается изображение, контраст которого однозначно связан с локальной интенсивностью регистрируемого рентгеновского излучения.

Таким образом можно получить карту распределения по поверхности образца практически всех элементов периодической таблицы Менделеева (рис. 5.12).

Очевидно, при этом светлое пятно соответствует более высокому содержанию анализируемого элемента в данном локальном месте, и наоборот, если содержание элемента было небольшое, то число импульсов в этот момент мало. На экране темно. По контрасту изображения получаем распределение количества элемента по различным участкам

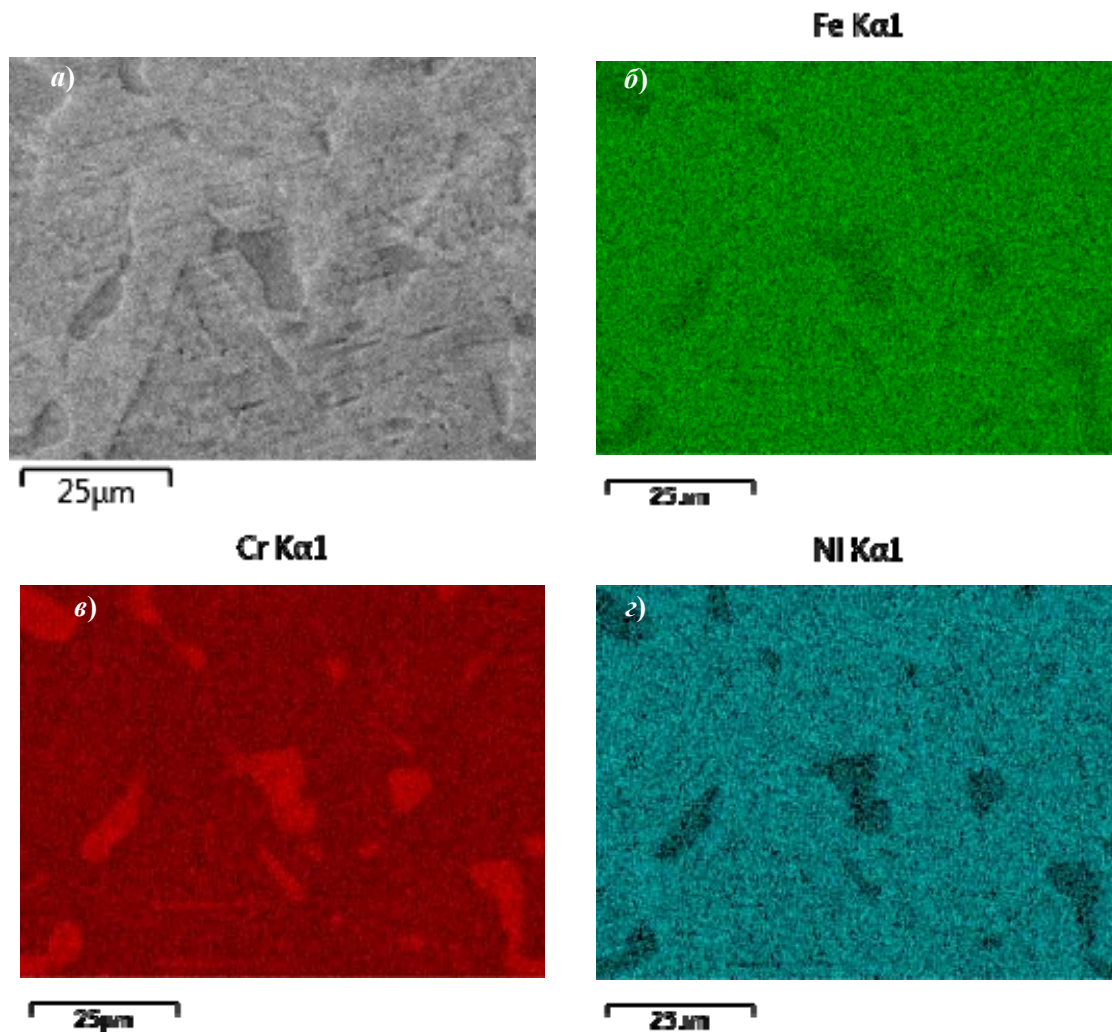


Рис. 5.12. Карта распределения элементов в стали 10X23H18 (включения  $\sigma$ -фазы FeCr): *a* – электронное изображение, *б*, *в*, *г* – изображения в характеристических излучениях Fe, Cr, Ni

сканирования поверхности. Такие картинки называются рентгеновским изображением участка поверхности в выбранном характеристическом излучении. Другой спектрометр регистрирует другой элемент в данном характеристическом излучении.

### 5.3.2. Технические возможности рентгеноспектрального микроанализа

Рентгеноспектральным микроанализом не удастся определить в составе сплава легкие элементы с порядковым номером  $z < 4$ . Возникают такие трудности и с выявлением элементов, когда на линии К-серии одного элемента накладываются линии L- или M-серии другого элемента.

Важной характеристикой рентгеноспектрального микроанализа является его локальность, т.е. объем вещества, в котором возбуждается характеристическое рентгеновское излучение. Он определяется в первую очередь диаметром электронного зонда на образце и зависит от ускоряющего напряжения и химического состава материала. Диаметр зонда обычно составляет 0,1 до 0,5 мкм. Для получения надежных результатов

количественного анализа рекомендуется, чтобы исследуемый объект (фаза включения) имел размеры не менее 5 мкм.

Чувствительность метода (предел обнаружения) оценивается как доля элемента в массовых процентах, которая еще может быть выявлена в данной матрице. Она зависит от отношения интенсивности сигнала к уровню фона, т. е. от выбранной для анализа серии рентгеновских линий, продолжительности измерений, величины ускоряющего напряжения и, в существенной мере, от химического состава матрицы. Наилучший вариант анализа, когда определяется содержание элемента с большим порядковым номером  $z$  в матрице с малым  $z$ . В целом можно считать, что для элементов с  $z > 10$  достигается предел обнаружения на уровне 0,01 % (по массе) и ниже. Для элементов с меньшим значением  $z$  он составляет только 0,1 % (по массе).

В зависимости от задач исследования можно осуществлять анализ материала в точке, сканированием вдоль выбранной линии или по площади участка микрошлифа. Анализ распределения элементов может быть выполнен в качественном, полуколичественном и количественном виде.

Количественный анализ осуществляется в точке. Для его проведения подбираются определенные условия, обеспечивающие высокую чувствительность и точность анализа.

При качественном анализе определяется тип элементов, входящих в состав исследуемого участка образца. Если образец имеет несколько фаз (участков), химический состав которых неизвестен, то выполняется качественный анализ каждой фазы.

Качественный анализ обычно используется для определения характера распределения элементов по площади шлифа. Это реализуется путем получения рентгеновского растрового изображения, аналогично формированию изображений во вторичных электронах РЭМ. В тот момент, когда сигнал, свидетельствующий о наличии того или иного элемента, поступает на кинескоп прибора, на экране появляется светлая точка. Плотность точек является ориентировочной мерой концентрации исследуемого элемента. По этим данным можно приближенно судить о составе различных участков шлифа, в частности, о распределении элементов по границам зерен, составе вторых фаз и т. д. Следует иметь в виду, что малые количества элементов этим методом обнаружить нельзя, так как при сканировании продолжительность регистрации в каждой точке невелика, что приводит к ошибке счета. После качественного анализа часто проводят количественный анализ в отдельно выбранных точках. По полученным данным программное обеспечение позволяет определять тип фазы, исходя из ее химического состава.

Полуколичественный анализ реализуется, если требуется определить распределение элементов вдоль линий (линейный анализ) (рис. 5.11). Он осуществляется сканированием поверхности образца электронным лучом в заданном направлении с одновременным получением на экране диаграммы изменения интенсивности рентгеновского излучения и, следовательно, концентрации анализируемого элемента. При использовании соответствующих эталонов можно задать масштаб концентрации, позволяющий полуколичественно оценить изменение концентрации. В современных микрондах линейный анализ выполняется почти исключительно методом шагового сканирования, т. е. путем последовательного проведения анализа в отдельных точках. Таким образом

осуществляется количественное определение концентрации элементов с заданной точностью.

#### 5.4. ПРИНЦИПЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОГО МИКРОАНАЛИЗА

Регистрируя интенсивность рентгеновского излучения (точечный контраст или вдоль какой-то траектории по поверхности образца) появляется возможность определить содержание элементов путем сравнения этих интенсивностей с измеренной интенсивностью эталонных образцов.

Принцип определения: чем выше содержание элемента, тем более высокая интенсивность возбуждаемого характеристического излучения, по которому мы определяем элемент.

Характеристическое рентгеновское излучение, энергия  $\gamma$ -квантов которых превышает энергию связи внешних электронов, сами могут вызывать характеристическое излучение. При этом выход характеристического излучения завышен, т.к. это излучение возбуждается не только электронами зонда, но и достаточно жестким рентгеновским излучением от других элементов в материале, а также жестким тормозным излучением.

Так как элементный состав образца может быть достаточно сложным, возможно флуоресцирующее излучение К - К, К - L, L - L, L - M и т.д. Это вызывает завышенный выход характеристического излучения, а следовательно, дает и завышенную концентрацию.

Поэтому интенсивность  $I$  надо сравнить с интенсивностью, которую мы получаем от эталонного образца.

Эталонный образец должен иметь тот же качественный элементный состав, но с известной концентрацией нужного нам элемента.

Количественный рентгеноспектральный анализ обычно проводится *методом трех поправок* (ZAF), предложенный Р. Кастеном. Основан метод на том, что интенсивность характеристического излучения  $I_A$ , испускаемого атомами элемента А, пропорциональна концентрации  $C_A$  этого элемента в образце:

$$\frac{C_A}{C_0} = \frac{I_A}{I_0}; \quad C_A = C_0 \frac{I_A}{I_0};$$

Если в качестве эталона выбран чистый элемент А:

$$C_A = \frac{I_A}{I_0} = k_A;$$

где  $k_A = I_A / I_0$ .

Однако, так как эталон и образец – разные по составу вещества, то фактически излучение будет возникать в разных условиях. Поэтому необходимо вводить поправки, учитывающие разницу матриц, в которых находится элемент А.

Разные вещества при одних и тех же характеристиках электронного пучка могут различаться по следующим параметрам:

вероятность отражения электрона;



средняя глубина проникновения электронов;  
 вероятность возбуждения атома анализируемого элемента;  
 интенсивность поглощения излучения веществом.

Необходимо учитывать также возможность вторичной флюоресценции, когда интенсивность излучения одного элемента увеличивается за счет дополнительного возбуждения излучением другого элемента или непрерывным тормозным фоном.

Учет всех этих явлений можно свести к трем поправкам:

$$C_A = k_A \cdot ZAF,$$

где  $Z$  – поправка на различие в рассеянии и торможении электронов в образце и эталоне за счет различий в атомном номере;

$A$  – поправка на поглощение, связана с различиями в поглощении (линейный коэффициент поглощения) в образце и эталоне;

$F$  – поправки на флюоресценцию; связаны с генерированием в образце данного характеристического рентгеновского излучения за счет квантов от других элементов.

Так как поправки  $Z$ ,  $A$ ,  $F$  сами являются функциями концентрации, а не  $k_A$ , необходима итерационная процедура. На первом шаге предполагают для каждого элемента  $c = k$ . Грубо оценив таким образом состав вещества, вычисляют поправки  $Z$ ,  $A$ ,  $F$ . Подставив полученные поправки в уравнение для каждого получают более точную оценку содержания. Снова вычисляют поправки и т.д. Процесс продолжают до тех пор, пока разница между концентрациями  $c_i$  и  $c_{i-1}$ , полученными в двух последовательно расположенных циклах итераций, станет меньше заданной малой величины  $\Delta c$ .

Локальность метода порядка 1 мкм. Кроме эффектов, связанных с определением поправок, точность определения концентрации сильно зависит от порядкового номера  $z$  определяемого элемента: чем меньше  $z$ , тем выше уровень погрешности в определении концентрации. Это связано с эффективностью более точной регистрации интенсивности характеристического излучения.

Элемент	$z$	Погрешность, %
B – F	5 - 9	10 → 1
Na - Sc	10 - 21	1 → 0,1
Ti - W	22 - 74	0,1 → 0,01 (0,02-0,03)
	> 75	< 0,01

Улучшить точность можно аппаратными методами – увеличением времени регистрации, изменением геометрии съемки, качеством аппаратуры). Ухудшается точность при очень дисперсной структуре. В ПЭВМ, поставляемом вместе с РЭММА, "защиты" программы расчета каждого фактора на основании довольно громоздких эмпирических выражений, которые периодически корректируются. Поэтому более новые приборы позволяют получать более точные результаты не за счет улучшения аппаратной базы, а главным образом за счет этих корректировок.

Многое зависит и от самого качественного элементного состава. Бывают такие сочетания, когда какой-то элемент вообще не поддается идентификации: например азот в Ti

(в ГПУ решетке титана аномальна ситуация с растворимостью углерода и азота (в десятки атомных процентов), и К $\alpha$  азота почти точно совпадает по длине волны с L $\alpha$  титана.

## 5.5. ОТРАБОТКА МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ

В общем случае подготовка для анализа *металлических* образцов не вызывает особых трудностей. Они подготавливаются как обычные металлографические шлифы с использованием шлифования и последующей полировки. Однако поверхность образцов должна быть совершенно плоской и не иметь рисок и рельефа. Наличие этих дефектов приводит к снижению точности определения концентрации элементов. По этой причине полировка должна выполняться исключительно механически с использованием алмазных паст. При подготовке шлифов нельзя использовать абразивные материалы, содержащие элементы, входящие в состав исследуемых материалов. Абразивные частицы могут внедряться в поверхность образца. Например, нельзя использовать традиционные абразивы — оксиды хрома, алюминия или карбид кремния, если в состав материала входят Cr, Al или Si. Необходимо иметь в виду, что при заливке шлифов в сплав Вуда или другие мягкие композиции, возможно их «намазывание» на поверхность образца.

Следует избегать электрополировки и химического травления, так как они могут привести к образованию рельефа и вызвать опасность обогащения или обеднения компонентов поверхности вследствие селективного травления.

Для того чтобы отыскать требуемое место образца в рентгеноспектральном микроанализаторе, можно после полировки слабо протравить образец и отметить требуемые места отпечатками микротвердости. Затем образец нужно снова переполлировать до такой степени, когда травление исчезнет, а маркировка останется.

В том случае, когда при заливке шлифов использовалась пластмасса, она должна быть удалена с поверхности образца, так как под воздействием электронного луча она испаряется и загрязняет аппаратуру.

При анализе *неэлектропроводящих* объектов на поверхность шлифа напыляют электропроводящие материалы: углерод, алюминий, золото. Иногда для этих целей используют серебро. Чаще всего применяют углерод, так как он дешев и не образует оксидных пленок.

В любом случае исследуемый образец должен быть идеально чистым. Это требование относится как к растровой электронной микроскопии, так и к рентгеноспектральному микроанализу. Прежде всего, нужно устранить контакт шлифованного участка образца с пальцами рук. Если выявится необходимость в дополнительной очистке поверхности образца, то для этого используют специальные промыочные средства, в том числе очистка с применением ультразвука.

## 6. ЭЛЕКТРОННАЯ ЗОНДОВАЯ МИКРОСКОПИЯ

### 6.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О СКАНИРУЮЩИХ ЗОНДОВЫХ МИКРОСКОПАХ

Одной из важнейших задач современного материаловедения является исследование поверхности твердых тел. Микроскопия, как средство получения увеличенного изображения, зародилась еще XV в. когда впервые были изготовлены простые увеличительные стекла для изучения насекомых. В конце XVII в. Антонио ван-Левенгук изготовил оптический микроскоп, который позволял установить существование отдельных клеток, болезнетворных микробов и бактерий. Уже в XX веке были разработаны методы микроскопии с помощью электронных и ионных пучков.

Но и оптический и электронный микроскоп дают лишь плоскую картинку. Такие традиционные методы исследования поверхности, такие как рентгеновская или ионная дифракция, дифракция медленных электронов, электронная Оже-спектроскопия, позволяют получать усредненную по поверхности образца картину расположения атомов, но не дают возможности своими глазами увидеть атомную структуру. Все эти методы, работающие только в вакууме, позволяет разрешать детали нанометрового масштаба, но при этом возможно повреждение образца пучком высокоэнергетических частиц. Кроме того, они не позволяют непосредственно получать информацию о высоте поверхностных деталей.

Сканирующая зондовая микроскопия (СЗМ) – один из мощных современных методов исследования морфологии и локальных свойств поверхности твердого тела с высоким пространственным разрешением. В СЗМ заложен другой принцип — вместо зондирующих частиц используется механический зонд, игла. Образно выражаясь, можно сказать, что, если в оптическом или электронном микроскопах образец осматривается, то в СЗМ — ощупывается.

Важным принципом, отраженным в названии метода СЗМ, является принцип сканирования, т. е. получение не усредненной информации об объекте исследования, а дискретное (от точки к точке, от линии к линии) перемещение зонда и считывание информации в каждой точке.

В общем случае СЗМ позволяет получить трёхмерное изображение поверхности (топографию) с высоким разрешением. Сканирующий зондовый микроскоп в современном виде изобретен Гердом Карлом Биннигом и Генрихом Рорером в 1981 году. За это изобретение были удостоены Нобелевской премии по физике за 1986 год, которая была разделена между ними и изобретателем просвечивающего электронного микроскопа Э. Руска.

Отличительной особенностью СЗМ является наличие:

- Зонда;
- системы перемещения зонда относительно образца по 2-м (X-Y) или 3-м (X-Y-Z) координатам;
- регистрирующей системы.

### 6.1.1. Устройство и принцип работы СЗМ

В настоящее время существует более десятка различных типов СЗМ, но все они имеют общую структуру и компоненты (рис. 6.1)



Рис. 6.1. Устройство сканирующего зондового микроскопа

Принцип их работы заключается в следующем. С помощью системы грубого позиционирования измерительный зонд подводится к поверхности исследуемого образца. При сближении образца и зонда на расстояние менее сотни нанометров, зонд начинает взаимодействовать с поверхностными структурами анализируемой поверхности. Перемещение зонда вдоль поверхности осуществляется с помощью сканирующего устройства. Датчик положения зонда непрерывно отслеживает позицию зонда относительно образца и через систему обратной связи передает данные о ней в компьютерную систему, управляющую движением сканера.

Основные технические сложности при создании сканирующего зондового микроскопа:

1. конец зонда должен иметь размеры сопоставимые с исследуемыми объектами;
2. обеспечение механической (в том числе тепловой и вибрационной) стабильности на уровне лучше 0,1 ангстрема;
3. детекторы должны надежно фиксировать малые по величине возмущения регистрируемого параметра;
4. создание прецизионной системы развёртки;
5. обеспечение плавного сближения зонда с поверхностью.

В сравнении с растровым электронным микроскопом (РЭМ) сканирующий зондовый микроскоп обладает рядом особенностей:

1. в отличие от РЭМ, который даёт псевдо-трёхмерное изображение поверхности образца, СЗМ позволяет получить истинно трёхмерный рельеф поверхности. Зондовые микроскопы имеют рекордное разрешение — менее 0,1 нм;
2. к недостатку СЗМ при его сравнении с РЭМ следует отнести небольшой размер поля сканирования. РЭМ в состоянии просканировать область поверхности размером в несколько миллиметров в горизонтальной плоскости, с перепадом высот в несколько миллиметров в вертикальной плоскости. У СЗМ максимальный перепад высот составляет несколько микрометров, как правило, не более 25 мкм, а максимальное поле сканирования в лучшем случае порядка 150×150 микрометров;
3. качество изображения определяется радиусом кривизны кончика зонда, что при неправильном выборе зонда или его повреждении приводит к появлению артефактов на получаемом изображении. При этом подготовка образцов для СЗМ занимает меньше времени, чем для РЭМ;
4. обычный СЗМ не в состоянии сканировать поверхность также быстро, как это делает РЭМ. Для получения СЗМ-изображения требуется от нескольких минут до нескольких часов, в то время как РЭМ после отстройки способен работать практически в реальном масштабе времени, хотя и с относительно невысоким качеством;
5. методы зондовой микроскопии позволяют не только видеть атомы и молекулы, но и воздействовать на них;
6. при этом — что особенно важно — объекты могут изучаться не обязательно в вакууме (что обычно для электронных микроскопов), но и в различных газах и жидкостях.

#### 6.1.2. Сканирующие элементы (сканеры) зондовых микроскопов

При работе зондовых микроскопов необходимо контролировать рабочее расстояние зонд-образец и осуществлять перемещения зонда в плоскости образца с высокой точностью (на уровне долей ангстрема). Эта задача решается с помощью специальных манипуляторов — сканирующих элементов

Сканирующие элементы зондовых микроскопов изготавливаются из пьезоэлектриков — материалов, меняющих свои размеры во внешнем электрическом поле. Наибольшее распространение получили преобразователи из пьезокерамических материалов. Пьезокерамика представляет собой поляризованный поликристаллический материал, получаемый методами спекания порошков из кристаллических сегнетоэлектриков. Поляризация керамики производится следующим образом. Керамику нагревают выше температуры Кюри (температура, при нагреве выше которой исчезают ферромагнитные свойства материала; для большинства пьезокерамик эта температура менее 300 °С), а затем медленно охлаждают в сильном (порядка 3 кВ/см) электрическом поле. После остывания пьезокерамика имеет наведенную поляризацию и приобретает способность изменять свои размеры (увеличивать или уменьшать в зависимости от взаимного направления вектора поляризации и вектора внешнего электрического поля).

В сканирующей зондовой микроскопии широкое распространение получили трубчатые пьезоэлементы. Они позволяют получать достаточно большие перемещения

объектов при относительно небольших управляющих напряжениях. Трубочатые пьезоэлементы представляют собой полые тонкостенные цилиндры, изготовленные из пьезокерамических материалов. Обычно электроды в виде тонких слоев металла наносятся на внешнюю и внутреннюю поверхности трубки, а торцы трубки остаются непокрытыми.

При прикладывании разности потенциалов между внутренним и внешним электродами трубка изменяет свои продольные размеры. При одном и том же напряжении удлинение трубки будет тем больше, чем больше ее длина и чем меньше толщина ее стенки.

На сегодняшний день в сканирующей зондовой микроскопии наиболее широко используются сканеры, изготовленные на основе одного трубчатого элемента. Общий вид

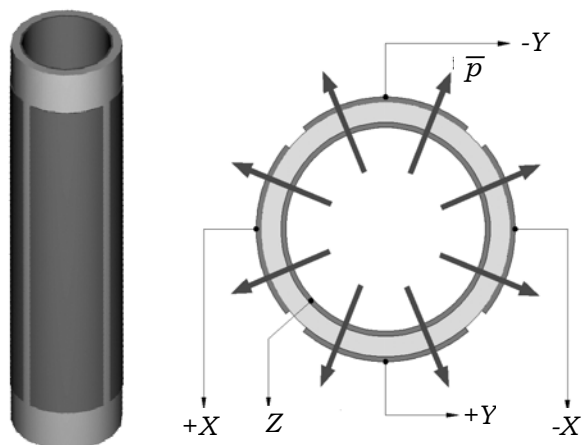


Рис. 6.2. Трубочатый пьезосканер

трубочатого сканера и схема расположения электродов представлены на рис. 6.2.

Внутренний электрод обычно сплошной. Внешний электрод сканера разделен по образующим цилиндра на четыре секции. При подаче противофазных напряжений на противоположные секции внешнего электрода (относительно внутреннего) происходит сокращение участка трубки в том месте, где направление поля совпадает с направлением поляризации, и

удлинение там, где они направлены в противоположные стороны. Это приводит к изгибу трубки в соответствующем направлении. Таким образом осуществляется сканирование в плоскости  $X, Y$ . Изменение потенциала внутреннего электрода относительно всех внешних секций приводит к удлинению или сокращению трубки по оси  $Z$ . Таким образом можно реализовать трехкоординатный сканер на базе одной пьезотрубки.

Применение пьезокерамик существенно ограничивается некоторыми недостатками, отрицательно влияющими на работу сканирующих элементов.

Одним из таких недостатков является нелинейность пьезоэлектрических свойств. Типичные значения полей  $E^*$ , при которых начинают сказываться нелинейные эффекты, составляют порядка 100 В/мм. Поэтому для корректной работы сканирующих элементов обычно используются управляющие поля в области линейности керамики..

Другим недостатком пьезокерамик является так называемый крип (*creep* - ползучесть) — запаздывание реакции на изменение величины управляющего электрического поля.

Еще одним недостатком пьезокерамик является неоднозначность зависимости удлинения от направления изменения электрического поля (гистерезис).

Материал трубки имеет радиальное направление вектора поляризации.

В современных зондовых микроскопах точность удержания расстояния зонд-поверхность достигает величины  $\sim 0,01$  А. Компьютерная система служит, кроме управления

сканером, также для обработки данных от зонда, анализа и отображения результатов исследования поверхности.

### 6.1.3. Типы сканирующих зондовых микроскопов. Историческая справка

Общепринятая аббревиатура сканирующей зондовой микроскопии — СЗМ. Основное отличие зондовых микроскопов друг от друга лежит в применении различных микрозондов, с помощью которых проводится измерение локальных свойств и характеристик поверхности

1) *сканирующий туннельный микроскоп* (СТМ). Металлическое острие и проводящая поверхность исследуемого образца образуют туннельный переход. В микроскопе измеряют величину электрического тока туннельного перехода;

2) *атомно-силовой микроскоп* (АСМ). В качестве зонда используется микроострие, закрепленное на упругой микроконсоли. В ССМ регистрируется сила взаимодействия между микроострием и поверхностью образца. Для АСМ часто используется и другое название — *сканирующий силовой микроскоп* (ССМ), которое указывает на локальный характер силового взаимодействия.

Микроскопия, как средство получения увеличенного изображения, зародилась еще XV в. когда впервые были изготовлены простые увеличительные стекла для изучения насекомых.

В конце XVII века голландец Антони ван Левенгук изготовил оптический микроскоп, который позволял установить существование отдельных клеток, болезнетворных микробов и бактерий. Его микроскопы были несовершенными и давали увеличение от 150 до 300 крат. Но его последователи усовершенствовали этот оптический прибор, заложив фундамент для многих открытий в биологии, геологии, физике. Однако в конце XIX века (1872 г.) немецкий оптик Эрнст Карл Аббе показал, что из-за дифракции света разрешающая способность микроскопа (то есть минимальное расстояние между объектами, когда они еще не сливаются в одно изображение) ограничена длиной световой волны (0,4–0,8 мкм). Тем самым он сэкономил массу усилий оптиков, пытавшихся сделать более совершенные микроскопы, но разочаровал биологов и геологов, лишившихся надежды получить прибор с увеличением выше  $\times 1500$ .

История создания электронного микроскопа – замечательный пример того, как самостоятельно развивающиеся области науки и техники могут, обмениваясь полученной информацией и объединяя усилия, создавать новый мощный инструмент научных исследований.

Волновая оптика сделала понятными явление дифракции, механизм формирования изображения в световом микроскопе. Успехам в области теоретической и экспериментальной физики мы обязаны открытием электрона с его специфическими свойствами. Эти отдельные и, казалось бы, независимые пути развития привели к изобретению ЭМ в 1930-х годах. Основой можно считать гипотезу о волновой природе электрона, выдвинутую в 1924 г. Луи де Бройлем и экспериментально подтвержденную в 1927 г. К. Дэвиссоном и Л. Джермером в США и Дж. Томсоном в Англии.

В 1926 г. немецкий учёный Х. Буш обнаружил, что с помощью электрических и магнитных полей можно формировать электронные изображения.

В 1931 г. Р. Руденберг подал патентную заявку на просвечивающий электронный микроскоп, а в 1932 г. М. Кнолль и Э. Руска построили первый такой микроскоп с разрешением 100 нм, применив магнитные линзы для фокусировки электронов. Этот прибор был предшественником современного оптического просвечивающего электронного микроскопа (ОПЭМ). (Руска стал лауреатом Нобелевской премии по физике за 1986 г..)

Как оказалось в дальнейшем, практически любые взаимодействия острейшего зонда с поверхностью (механические, магнитные) могут быть преобразованы с помощью соответствующих приборов и компьютерных программ в изображение поверхности.

## 6.2. СКАНИРУЮЩАЯ ТУННЕЛЬНАЯ МИКРОСКОПИЯ (СТМ)

Исторически первым в семействе зондовых микроскопов (в 1982 году) появился сканирующий туннельный микроскоп (СТМ). Интерес к СТМ объясняется его уникальным разрешением, позволяющим проводить исследования на атомном уровне. При этом для работы микроскопа не требуется высокий вакуум, в отличие от электронных микроскопов других типов. Он может работать на воздухе и даже в жидкой среде.

Принцип его работы основан на явлении туннелирования электронов через узкий потенциальный барьер между металлическим зондом и проводящим образцом во внешнем электрическом поле (рис. 6.3).

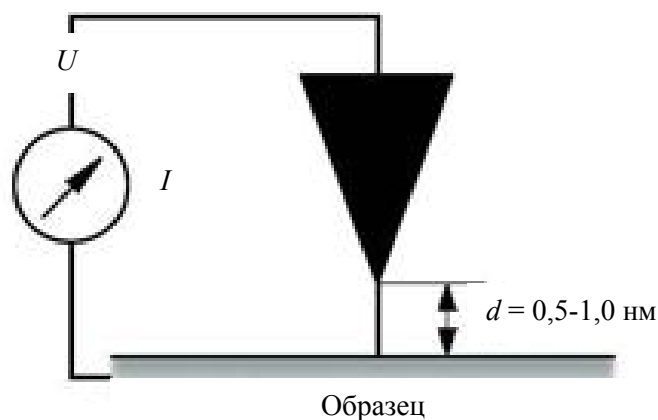


Рис. 6.3. Схема туннелирования электронов через потенциальный барьер

### 7.2.1. Физические основы туннелирования

В основе работы сканирующего туннельного микроскопа лежит квантовомеханическое явление, называемое туннельным эффектом. Очень тонкое металлическое остриё (кривизна иглы порядка 3-5 нм) — отрицательно заряженный зонд — подводится на близкое расстояние (около  $10 \text{ \AA}$ ) к образцу, тоже металлическому, заряженному положительно. В тот момент, когда расстояние между ними достигнет



несколько межатомных расстояний, электроны начнут свободно проходить через зазор — "туннелировать" — потечет ток.

Для обеспечения направленного движения электронов (электрического тока) необходимо выполнение двух условий:

1. у одного тела должны быть свободные электроны (электроны проводимости), а у другого — незаполненные электронные уровни, куда могли бы перейти электроны;
2. между телами требуется приложить разность потенциалов, и её величина несоизмеримо мала в сравнении с той, что требуется для получения электрического разряда при пробое воздушного диэлектрического зазора между двумя телами.

Электрический ток, возникающий при заданных условиях, объясняется туннельным эффектом и называется туннельным током.

Туннельный ток экспоненциально зависит от расстояния между электродами. При уменьшении зазора всего на 0,1 нм ток возрастет примерно в 10 раз. Поэтому даже неровности размером с атом вызывают заметные колебания величины тока.

Экспоненциальная зависимость туннельного тока от расстояния позволяет осуществлять регулирование расстояния между зондом и образцом в туннельном микроскопе с высокой точностью. СТМ представляет собой электромеханическую систему с отрицательной обратной связью. Система обратной связи (ОС) поддерживает величину туннельного тока между зондом и образцом на заданном уровне ( $I_0$ ), выбираемом оператором. Контроль величины туннельного тока, а следовательно, и расстояния зонд-поверхность осуществляется посредством перемещения зонда вдоль оси  $Z$  с помощью пьезоэлектрического элемента.

Изображение рельефа поверхности в СТМ формируется двумя методами.

### **Режим топографии ( $I=const$ ).**

Чтобы получить изображение по *методу постоянного туннельного тока*, зонд сканирует поверхность, а электронная система считывает величину тока. В зависимости от того, как эта величина меняется, острие либо опускается или поднимается (рис. 6.4.a). При этом изменение напряжения на  $Z$ -электроде пьезоэлемента в цепи обратной связи (с большой точностью повторяющее рельеф поверхности образца) записывается в память компьютера в виде функции:

$$Z = f(x,y),$$

а затем воспроизводится средствами компьютерной графики. Таким образом, система поддерживает величину тока постоянной, изменяя высоту иглы  $Z$  относительно образца. При этом траектория движения острия повторяет рельеф поверхности, огибая возвышенности и углубления.

Информация о движении острия преобразуется в изображение поверхности, которое строится по точкам на экране. Участки разной высоты, для наглядности окрашиваются в различные цвета.

### **Режим регистрации тока ( $Z=const$ ).**

При исследовании атомарно гладких поверхностей часто более эффективным оказывается получение СТМ изображения поверхности по *методу постоянной высоты*:

$$Z = const.$$

В этом случае зонд перемещается над поверхностью на расстоянии нескольких ангстрем, при этом изменения туннельного тока регистрируются в качестве СТМ изображения поверхности (см. рис. 7.6.б). В данном способе реализуются очень высокие скорости сканирования и высокая частота получения СТМ изображений, что позволяет вести наблюдение за изменениями, происходящими на поверхности, практически в реальном времени. При работе прибора в режиме постоянной высоты необходимо учитывать опасность задевания зондом исследуемой поверхности. Поэтому данный режим обычно используется только для относительно гладких образцов.

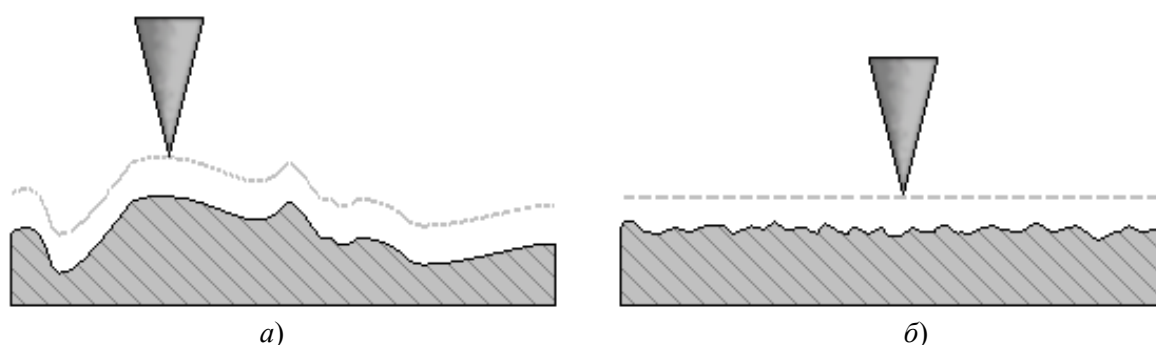


Рис. 6.4. Формирование СТМ изображений поверхности по методу постоянного туннельного тока (а) и постоянного среднего расстояния (б). Пунктирной линией обозначена траектория движения зонда при сканировании

При работе СТМ расстояние между объектом и зондом  $L \approx 0,3 \dots 1$  нм, поэтому вероятность нахождения между ними молекул воздуха при нормальных атмосферных условиях очень мала, т.е. протекание туннельного тока происходит в «вакууме». Окружающая среда влияет только на чистоту исследуемой поверхности, определяя химический состав адсорбционных слоёв и окисление её активными газами атмосферы.

Отсюда вытекает важный для практического применения принцип работы СТМ: для работы сканирующего туннельного микроскопа вовсе не требуется высокий вакуум, как для электронных микроскопов других типов.

Очевидно, что наличие различных объектов между зондом и проводящей поверхностью будет существенно влиять на вероятность туннелирования и, соответственно, на величину туннельного тока. Это в некоторых случаях может мешать получить рельеф проводника, а в некоторых случаях позволяет исследовать свойства пленок, нанесенных на проводящую подложку.

Вид сканирующего туннельного микроскопа Nanoeducator и пример СТМ-изображения показан на рис. 6.5.

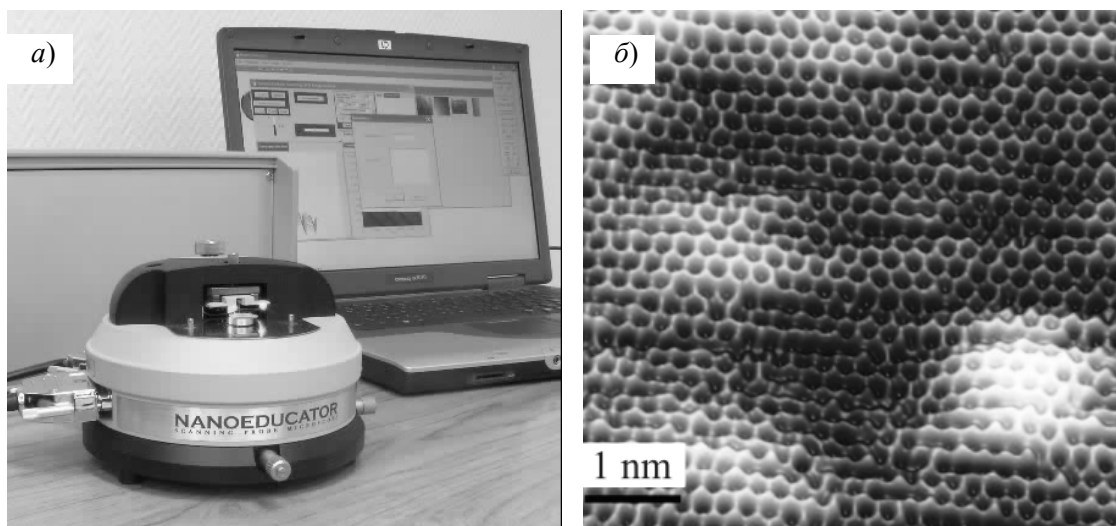


Рис. 6.5. Сканирующий туннельный микроскоп Nanoeducator (а) и СТМ-изображение графена на поверхности кубического карбида кремния SiC (001) (б)

### 6.2.2. Зонды для сканирующих туннельных микроскопов

Высокое пространственное разрешение СТМ определяется экспоненциальной зависимостью туннельного тока от расстояния до поверхности. Разрешение в направлении по нормали к поверхности достигает долей ангстрема. В плоскости образца разрешение зависит от качества зонда и определяется, в основном, не макроскопическим радиусом кривизны кончика острия, а его атомарной структурой. При правильной подготовке зонда на его кончике с большой вероятностью находится либо одиночный выступающий атом, либо небольшой кластер атомов, который локализует его на размерах, много меньших, чем характерный радиус кривизны острия. Действительно, туннельный ток протекает между поверхностными атомами образца и атомами зонда. Атом, выступающий над поверхностью зонда, находится ближе к поверхности на расстояние, равное величине периода кристаллической решетки. Поскольку зависимость туннельного тока от расстояния экспоненциальная, то ток в этом случае течет, в основном, между поверхностью образца и выступающим атомом на кончике зонда.

С помощью таких зондов удается получать пространственное разрешение вплоть до атомарного, что продемонстрировано многими исследовательскими группами на образцах из различных материалов (рис. 6.5.б).

При выявлении сравнительно больших геометрических деталей качество изображений определяется геометрией острия. (рис. 6.6).

В сканирующих туннельных микроскопах используются зонды нескольких типов. В первое время широкое распространение получили зонды, приготовленные из вольфрамовой проволоки методом электрохимического травления.

Другая широко применяемая методика приготовления СТМ зондов — перерезание тонкой проволоки из сплава 80%Pt + 20%Ir с помощью обыкновенных ножниц. Перерезание

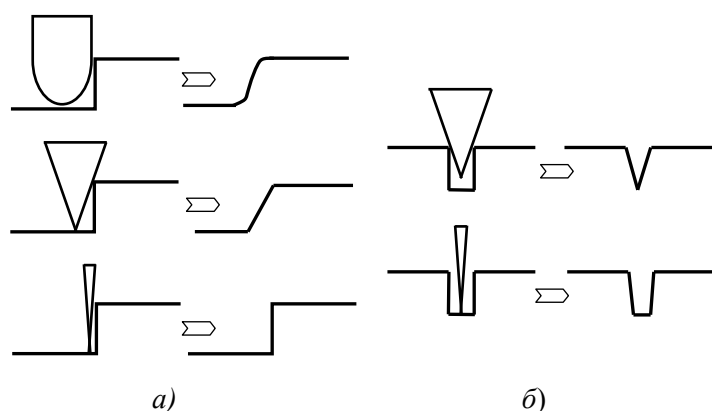


Рис. 6.6. Искажения зондами различных форм STM-изображений: ступеньки на поверхности (а); углублений (б)

производится под углом порядка 45 градусов с одновременным натяжением проволоки на разрыв (рис. 6.7).

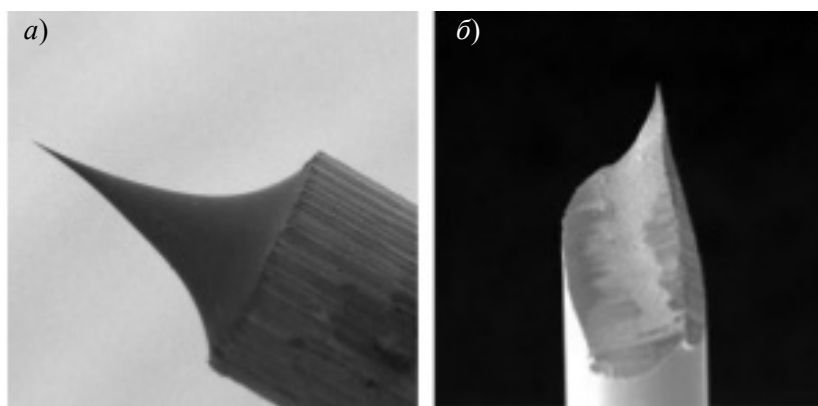


Рис. 6.7. Фотографии зондов для STM: полученный электрохимическим травлением (а); зонд, полученный механическим перерезанием проволоочки (б)

Процесс формирования острия в этом случае отчасти сходен с процессом изготовления острия из вольфрама. При перерезании происходит пластическая деформация проволоки в месте резки и обрыв ее под действием растягивающего усилия. В результате в месте разреза формируется вытянутое острие с неровным (рваным) краем с многочисленными выступами, один из которых и оказывается рабочим элементом STM зонда. Данная технология изготовления STM зондов применяется сейчас практически во всех лабораториях и почти всегда обеспечивает гарантированное атомарное разрешение при STM исследованиях поверхности.

### 6.2.3. Технические возможности сканирующего туннельного микроскопа и требования к объектам исследования

Основными техническими характеристиками STM являются разрешение по нормали к исследуемой поверхности объекта и разрешение в плоскости XY.

Высокое *разрешение* СТМ по нормали к поверхности ( $\Delta Z \approx 0,01$  нм) определяется крутой экспоненциальной зависимостью туннельного тока от расстояния между объектом и зондом, а в плоскости  $XU$  объекта – с диаметром пучка электронов, качеством острия зонда и шагом сканирования в этой плоскости.

Для вольфрамовых зондов, используя технологию химического травления, можно сформировать на конце острия лишь один атом и при многократном прохождении зонда с шагом сканирования примерно 0,02 нм достигнуть разрешения около 0,03 нм (размеры атомов) в плоскости  $XU$  объекта.

Реальное же разрешение СТМ зависит от ряда факторов, основными из которых являются внешние вибрации, акустические шумы и качество приготовления зондов. Достижение атомного разрешения в СТМ возможно, но сопровождается затратами, уровень которых может быть выше, чем для специально ориентированных на атомное разрешение микроскопов, и в особенности высоковакуумных моделей СТМ (рис. 6.8).

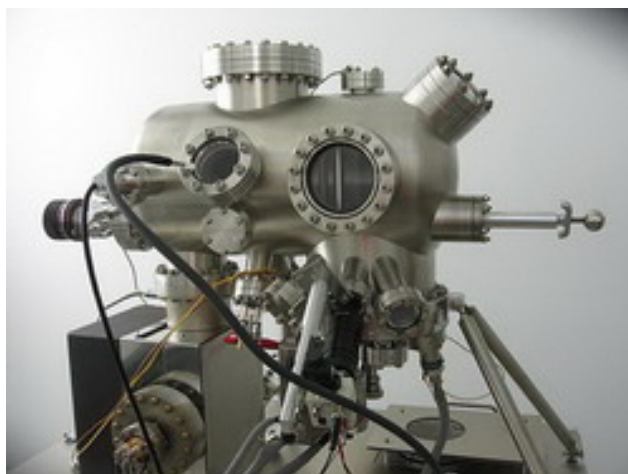


Рис. 6.8. Сканирующий туннельный микроскоп VT AFM 25 на базе сверхвысоковакуумной установки Multiprobe P фирмы Omicron (Германия)

В обычных (не виброзащищённых) лабораторных помещениях при использовании в качестве зондов платиновых игл легко реализуется уровень разрешения в 1 нм по плоскости  $XU$  и 0,5 нм по высотам рельефа образца.

Помимо разрешения микроскопа его важной характеристикой является полезное *увеличение*. Оно определяется как

$$N = d_r / d_m,$$

где  $d_r$  – разрешение глаза, равное 200 мкм,  $d_m$  – максимальное разрешение микроскопа в плоскости  $XU$ , равное 0,03 нм.

Для СТМ полезное увеличение составит около 7 млн. крат (для сравнения: у оптического микроскопа – 1000 крат).

Другая важная характеристика СТМ – максимальный *размер* поля сканирования в плоскости  $XU$  и максимальное перемещение зонда по нормали к поверхности. Первые конструкции СТМ имели очень малое поле сканирования (не более  $1 \times 1$  мкм). В настоящее

время разрабатываются широкопольные сканеры с возможностью сканирования по площади  $250 \times 250$  мкм, что позволит сравнивать изображения структур, полученные с помощью СТМ и обычного оптического микроскопа.

К **объектам** для исследования на СТМ предъявляются два основных требования: низкая шероховатость поверхности и хорошая проводимость материала. Необходимо, чтобы размах колебаний между впадинами и выступами на поверхности объекта не превышал 2 мкм. В противном случае зонд может или воткнуться в поверхность и разрушиться, или отойти от неё на такое расстояние, при котором протекания туннельного тока невозможно.

Экспериментальным путём установлено, что для существования туннельного тока между зондом и поверхностью её электрическое сопротивление, измеренное между щупами тестера при расстоянии порядка 1 см, не должно превышать 2 кОм.

Из требований к исследуемой поверхности вытекают и методы её подготовки.

Во-первых, желательно, чтобы поверхность образца была полированной (с шероховатостью порядка  $R_a = 0,025$  мкм).

Во-вторых, если сопротивление поверхности превышает 2 кОм, то на неё напыляют тонкую проводящую плёнку толщиной порядка 1-4 нм. Для этой цели часто используют графит. При этом разрешение структуры поверхности ухудшается на значение, соответствующее толщине плёнки.

На большинстве металлов и их сплавов с течением времени образуются оксидные плёнки. Пока их толщина мала, они не мешают наблюдению поверхности металла. При больших толщинах плёнки происходит срыв туннельного тока. Для большинства металлов толщина оксидных плёнок начинает превышать 10-20 нм через 10-30 минут после очистки поверхности, поэтому рекомендуется исследовать образцы на СТМ сразу же после их подготовки.

Для консервации рельефа поверхности и предохранения её от внешних воздействий. может быть использовано покрытие поверхности объекта тонким слоем диэлектрической жидкости.

Требования к размерам исследуемых объектов определяются конструкциями головки СТМ и держателя образцов

В настоящее время перспективны следующие области применения СТМ:

1. физика и химия поверхности на атомном уровне;
2. нанометрия – исследование с нанометровым разрешением шероховатости поверхности, процессов зародышеобразования при росте плёнок, процессов химического или ионного травления, осаждения и т.д.;
3. нанотехнология – исследование и изготовление приборных структур нанометрового размера;
4. исследование макромолекул, вирусов и других биологических структур.

### 6.3. АТОМНО-СИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ (АСМ)

Атомно-силовой микроскоп (АСМ) был изобретён в 1986 году Гердом Биннигом, Кэлвином Куэйттом и Кристофером Гербером (рис. 6.9).

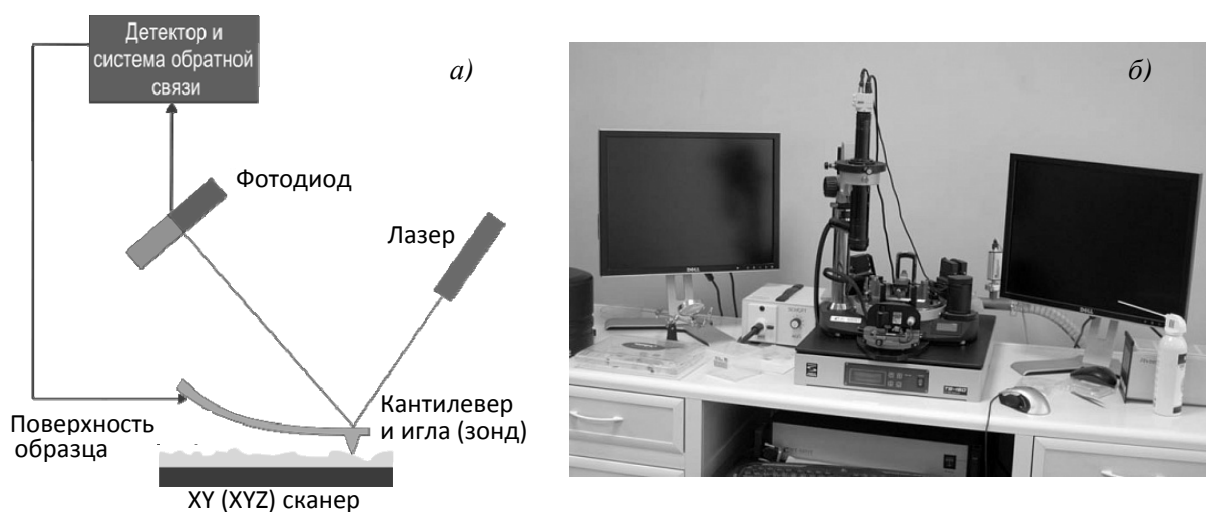


Рис. 6.9. Принципиальная схема работы АСМ (а) и внешний вид современного сканирующего атомно-силового микроскопа (б)

Принцип действия АСМ основан на использовании сил атомных связей, действующих между атомами вещества. Аналогичные силы действуют и между любыми сближающимися телами. В атомно-силовом микроскопе такими телами служат исследуемая поверхность и скользящее над ней острие. Для регистрации силового взаимодействия используются специальные зондовые датчики, представляющие собой упругую консоль (пружину с малой жесткостью) - *кантилевер* - с острым зондом на конце (рис. 9.10). Кантилеверы производятся из кремния (жесткие) или нитрида кремния (мягкие).

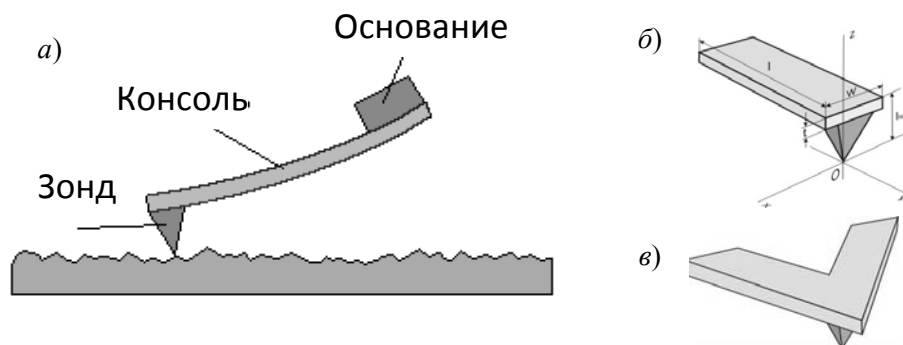


Рис. 6.10. Схематичное изображение зондового датчика АСМ (а), прямоугольный (*I*-образный) кантилевер с зондом (б), треугольный (*V*-образный) кантилевер с зондом (в)

На конце  $V$ - или  $I$ -образного кантилевера закрепляется пирамидальный зонд. Сила, действующая на зонд со стороны поверхности, приводит к изгибу консоли. Регистрируя величину изгиба, можно контролировать силу взаимодействия зонда с поверхностью.

Зонд АСМ испытывает притяжение со стороны образца на больших расстояниях и отталкивание на малых ((рис. 6.11).

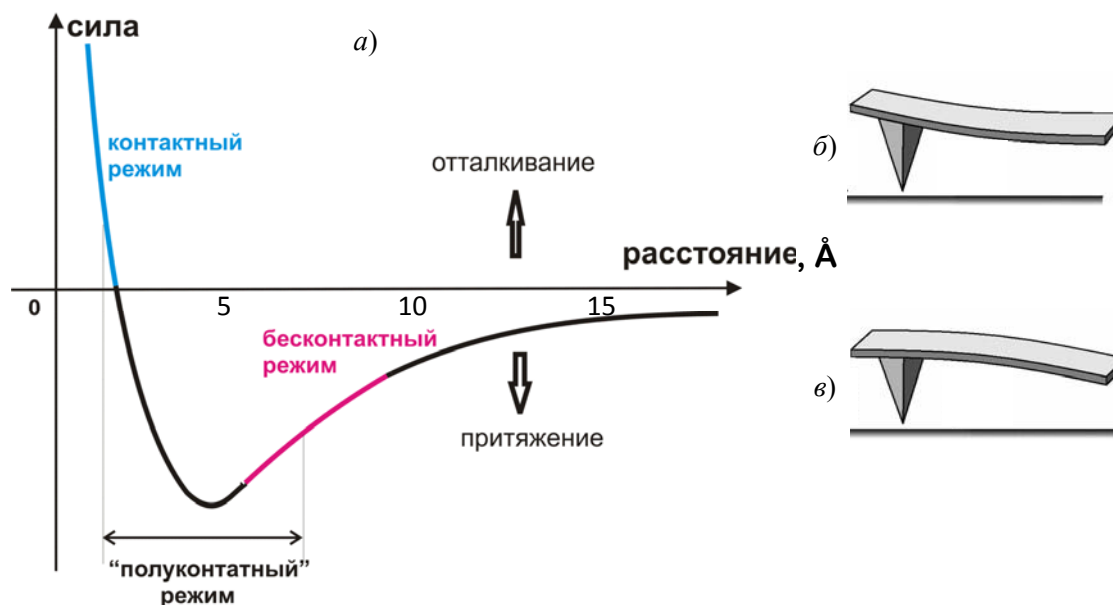


Рис. 6.11. Зависимость силы взаимодействия между атомами от расстояния

**При приближении** зонда к образцу он сначала притягивается к поверхности благодаря наличию наиболее дальнедействующих сил Ван-дер-Ваальса (рис. 6.11.а,в). Силы Ван-дер-Ваальса обусловлены тем, что нейтральный изотропный атом может поляризоваться под влиянием электрического поля. Причем даже два нейтральных атома индуцируют друг в друге малые дипольные электрические моменты, когда они находятся достаточно близко друг от друга, т. е. так, что движение электронов в электронных оболочках соседних атомах не претерпевает радикального изменения, а только испытывает слабое возмущение. Так как притяжение более близких друг к другу противоположных зарядов увеличивается при сближении сильнее, чем отталкивание далеких одноименных зарядов, то результатом будет притяжение атомов друг к другу

**При дальнейшем уменьшении** расстояния возникают силы отталкивания. Когда расстояние между зондом и образцом станет меньше среднего межатомного расстояния, то начнется перекрытие электронных оболочек ближайших атомов, в результате чего электроны первого атома стремятся частично занять состояния второго. В результате действия принципа запрета Паули они вынуждены занимать состояния с более высокой энергией. Таким образом, на близких расстояниях доминирует кулоновская сила отталкивания ядер (рис. 6.11.а,б).

При изменении силы, действующей между поверхностью и остриём, кантилевер, на котором оно закреплено, отклоняется от положения равновесия, и такое отклонение



регистрируется датчиком положения кантилевера. Таким образом, атомно-силовой сенсор представляет собой механический зонд, аналогичный обычному механическому профилометру, однако его чувствительность настолько высока, что позволяет регистрировать силы взаимодействия между отдельными атомами.

В общем случае сила взаимодействия зонда с образцом имеет как нормальную к поверхности, так и латеральную (лежащую в плоскости поверхности образца) составляющие.

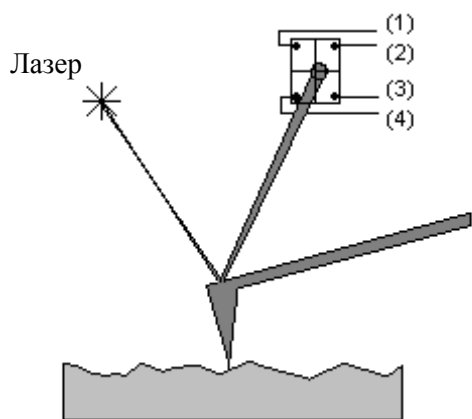


Рис. 6.12. Схема оптической регистрации изгиба консоли зондового датчика АСМ

Получение АСМ изображений рельефа поверхности связано с регистрацией малых изгибов упругой консоли зондового датчика. В атомно-силовой микроскопии для этой цели широко используются оптические методы (рис. 6.12).

На выступающем конце кантилевера (над зондом) расположена зеркальная площадка, на которую падает и от которой отражается луч лазера. Когда зонд опускается и поднимается на неровностях поверхности, отраженный луч отклоняется, и это отклонение регистрируется фотодетектором. Данные фотодетектора используются в системе обратной связи, которая обеспечивает постоянную силу давления острия на образец.

Основные регистрируемые оптической системой параметры — это деформации изгиба консоли под действием  $Z$ -компонент сил притяжения или отталкивания ( $FZ$ ) и деформации кручения консоли под действием латеральных компонент сил ( $FL$ ) взаимодействия зонда с поверхностью. Если обозначить исходные значения фототока в секциях фотодиода через  $I_{01}, I_{02}, I_{03}, I_{04}$ , а через  $I_1, I_2, I_3, I_4$  — значения токов после изменения положения консоли, то разностные токи с различных секций фотодиода  $\Delta I_i = I_i - I_{0i}$  будут однозначно характеризовать величину и направление изгиба консоли зондового датчика АСМ. Действительно, разность токов вида:

$$\Delta I_z = (\Delta I_1 + \Delta I_2) - (\Delta I_3 + \Delta I_4)$$

пропорциональна изгибу консоли под действием силы, действующей по нормали к поверхности образца.

А комбинация разностных токов вида:

$$\Delta I_L = (\Delta I_1 + \Delta I_4) - (\Delta I_2 + \Delta I_3)$$

характеризует изгиб консоли под действием латеральных сил.

При сканировании образца в режиме  $\Delta Z = \text{const}$  зонд перемещается вдоль поверхности, при этом напряжение на  $Z$ -электроре сканера записывается в память компьютера в качестве рельефа поверхности  $Z = f(x, y)$ . Пространственное разрешение АСМ определяется радиусом закругления зонда и чувствительностью системы, регистрирующей отклонения консоли. В настоящее время реализованы конструкции АСМ, позволяющие получать атомарное разрешение при исследовании поверхности образцов.

### 6.3.1. Зондовые датчики атомно-силовых микроскопов

Зондирование поверхности АСМ производится с помощью специальных зондовых датчиков, представляющих собой упругую консоль — **кантилевер** (*Cantilever*) (рис. 6.10, 6.13), размерами примерно  $1,5 \times 3,5 \times 0,5$  мм, с выступающей из него балкой (собственно кантилевером), шириной порядка 0,03 мм и длиной от 0,1 до 0,5 мм. Они изготавливаются методами фотолитографии и травления из кремниевых пластин. Упругие консоли формируются, в основном, из тонких слоев легированного кремния,  $\text{SiO}_2$  или  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

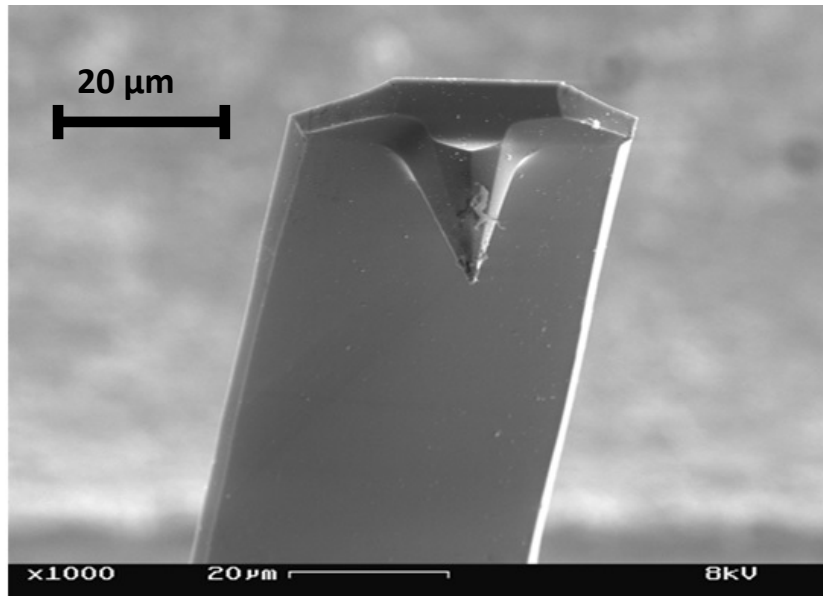


Рис. 6.13. Электронно-микроскопическое изображение кантилевера

На конце кантилевера расположен острый шип (радиус закругления  $R$  от 1 до 10 нм). Угол при вершине зонда —  $\alpha = 10\text{-}20^\circ$  (рис. 6.14). При перемещении микрозонда вдоль поверхности образца острие шипа приподнимается и опускается, очерчивая микрорельеф поверхности, подобно тому, как скользит по грампластинке патефонная игла.

Один конец кантилевера жестко закреплен на кремниевом основании — держателе. На другом конце консоли располагается собственно зонд в виде острой иглы.

Силу взаимодействия зонда с поверхностью  $F$  можно оценить следующим образом:

$$F = k \cdot \Delta Z,$$

где  $k$  — жесткость кантилевера;  $\Delta Z$  — величина, характеризующая его изгиб. Коэффициенты жесткости кантилеверов  $k$  варьируются в диапазоне от  $10^{-3}$  до 10 Н/м в зависимости от используемых при их изготовлении материалов и геометрических размеров. При работе зондовых АСМ датчиков в колебательных режимах важны резонансные свойства кантилеверов.

Резонансная частота кантилевера определяется его геометрическими размерами и свойствами материала. Частоты основных мод лежат в диапазоне 100-1000 кГц. Добротность кантилеверов, в основном, зависит от той среды, в которой они работают.

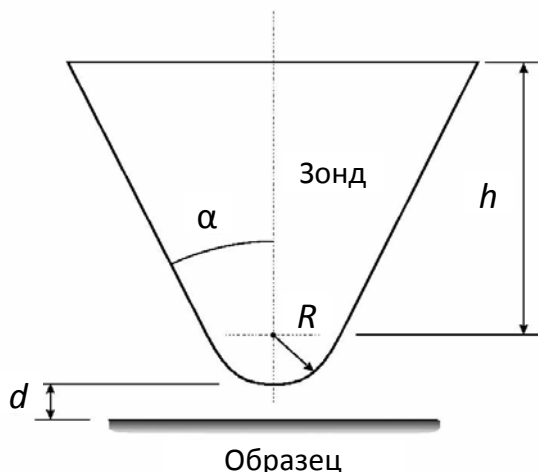


Рис. 6.14. Схематичное изображение зонда АСМ

Типичные значения добротности при работе в вакууме составляют  $10^3$ - $10^4$ . На воздухе добротность снижается до 300-500, а в жидкости падает до 10-100.

Иногда зондовые датчики АСМ имеют несколько кантилеверов различной длины (а значит, и различной жесткости) на одном основании. В этом случае выбор рабочей консоли осуществляется соответствующей юстировкой оптической системы атомно-силового микроскопа.

Зондовые датчики с треугольным кантилевером имеют при

тех же размерах большую жесткость и, следовательно, более высокие резонансные частоты. Чаще всего они применяются в колебательных АСМ методиках.

Изготовление зондовых датчиков для АСМ представляет собой достаточно сложный технологический процесс, включающий в себя операции фотолитографии, ионной имплантации, химического и плазменного травления.

Для проведения электрических измерений на зонд наносятся проводящие покрытия из различных материалов (Au, Pt, Cr, W, Mo, Ti,  $W_2C$  и др.). В магнитных АСМ датчиках зонды покрываются тонкими слоями ферромагнитных материалов, таких как Co, Fe, CoCr, FeCr, CoPt и др.

Разрешающая способность метода составляет примерно 0,1-1 нм по горизонтали и 0,01 нм по вертикали. Смещая зонд по горизонтали, можно получить серию рельефов и с помощью компьютера построить трехмерное изображение.

В зависимости от знака силы, действующей между зондом и образцом, различают контактный, бесконтактный и прерывисто-контактный («полуконтактный») способы проведения силовой микроскопии. Перечисленные способы измерений обладают определенными достоинствами и недостаткам.

Контактный способ измерений наиболее удобен с точки зрения детектирования силового взаимодействия, так как величины сил отталкивания в области контакта могут значительно превышать величины сил притяжения. Однако при его использовании существует опасность возникновения нарушений структуры поверхности образца и быстрого износа или даже поломки зонда.

При бесконтактном способе измерений зонд удален от поверхности и находится в области действия дальнедействующих притягивающих сил. Разрушение образца отсутствует, однако малы измеряемые сигналы.

Поэтому наиболее часто для визуализации различных свойств поверхности в силовой микроскопии используется «полуконтактный» способ детектирования

взаимодействия. При этом вследствие кратковременности контакта воздействие зонда на поверхность минимально, а измеряемые сигналы достаточны для их надежного детектирования. Дополнительным преимуществом «полуконтактного» способа является отсутствие сдвиговой составляющей силы воздействия на исследуемую поверхность, что существенно уменьшает искажения получаемых изображений.

Пьезоэлектрический преобразователь может регистрировать изменение рельефа образца в режиме реального времени.

### 6.3.2. Контактная атомно-силовая микроскопия

В контактных методиках остриё зонда находится в непосредственном соприкосновении с поверхностью, при этом силы притяжения и отталкивания, действующие со стороны образца, уравниваются силой упругости консоли. При работе АСМ в таких режимах используются V-образные кантилеверы с относительно малыми коэффициентами жесткости, что позволяет обеспечить высокую чувствительность и избежать нежелательного чрезмерного воздействия зонда на образец.

В контактном режиме АСМ изображение рельефа исследуемой поверхности формируется:

1 - При *постоянной силе* взаимодействия зонда с поверхностью (сила притяжения или отталкивания). При сканировании образца в режиме:

$$F_z = \text{const},$$

система обратной связи (ОС) поддерживает постоянной величину изгиба кантилевера, а следовательно, и силу взаимодействия зонда с образцом (рис. 6.15.а). При этом управляющее напряжение в петле обратной связи, подающееся на Z-электрод сканера, будет

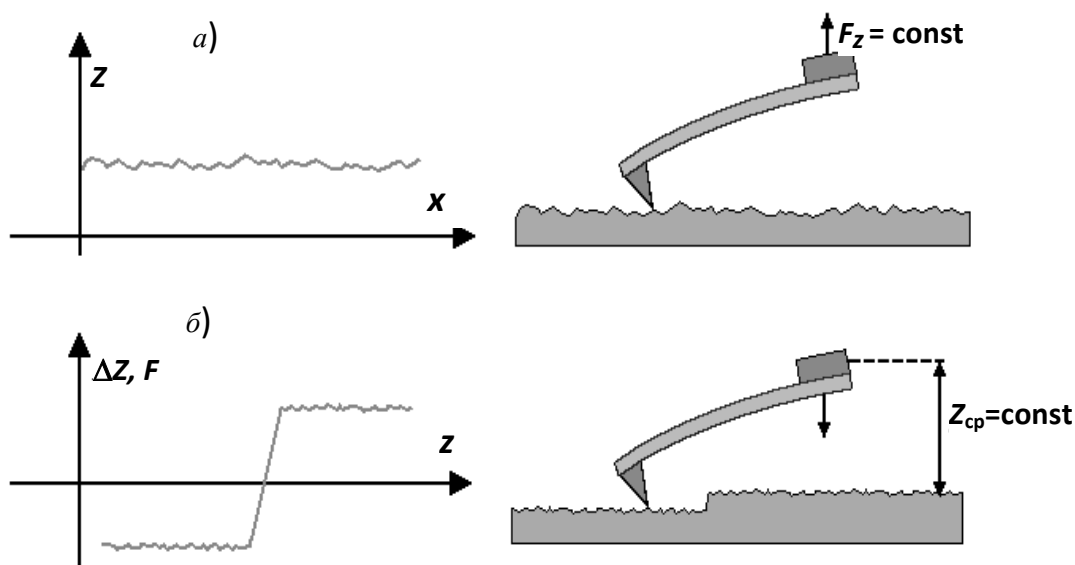


Рис. 6.15. Формирование АСМ изображения при постоянной силе взаимодействия зонда с образцом (а) и при постоянном расстоянии между зондовым датчиком и образцом (б)

пропорционально рельефу поверхности образца.

2 - При исследовании образцов с малыми (порядка единиц ангстрем) перепадами высот рельефа часто применяется режим сканирования *при постоянном среднем расстоянии* между основанием зондового датчика и поверхностью образца:

$$Z = \text{const.}$$

В этом случае зондовый датчик движется на некоторой средней высоте  $Z_{\text{ср}}$  над образцом (рис. 6.15.б), при этом в каждой точке регистрируется изгиб консоли  $\Delta Z$ , пропорциональный силе, действующей на зонд со стороны поверхности. АСМ изображение в этом случае характеризует пространственное распределение силы взаимодействия зонда с поверхностью.

### 6.3.2.1. Зависимость силы от расстояния между зондовым датчиком и образцом

С помощью атомно-силового микроскопа можно изучать особенности локального силового взаимодействия зонда с поверхностью и на основании результатов данных исследований судить о свойствах поверхности различных образцов. С этой целью снимаются так называемые кривые подвода зонда к поверхности и кривые отвода. Фактически это зависимости величины изгиба кантилевера  $\Delta Z$  (а следовательно, и силы взаимодействия зонда с поверхностью) от координаты  $z$  при сближении зондового датчика и образца. Аналогичные измерения проводятся при удалении зонда от поверхности. Характерный вид зависимости  $\Delta Z = f(z)$  изображен на рис. 6.16.

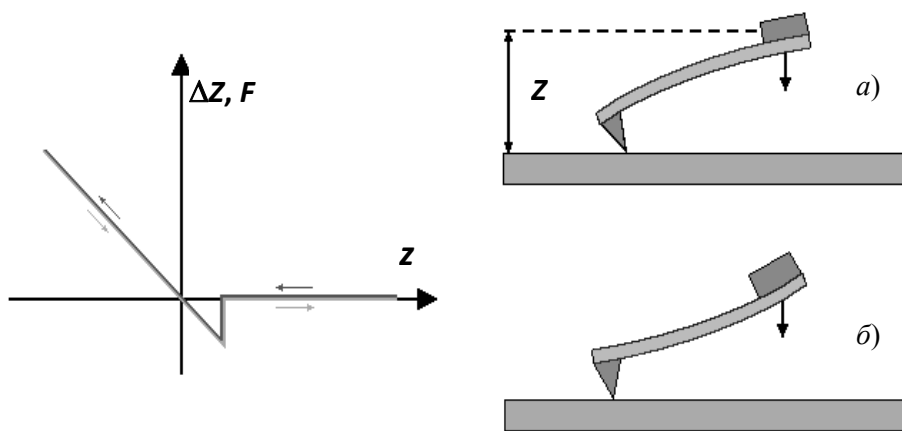


Рис. 6.16. Схематическое изображение зависимости изгиба кантилевера (силы взаимодействия зонда с поверхностью) от расстояния  $Z$  между зондовым датчиком и поверхностью образца

При приближении к поверхности образца зонд попадает в область действия сил притяжения. Это вызывает изгиб кантилевера в направлении к поверхности (см. рис. 6.16.а). В этой области может наблюдаться явление скачка зонда к поверхности, обусловленное наличием большого градиента сил притяжения вблизи поверхности образца. Для потенциала типа Леннарда-Джонса область больших градиентов силы притяжения составляет  $Z^* \sim 1$  нм.

Для наблюдения эффекта скачка зонда к поверхности необходимо, чтобы жесткость выбранного кантилевера была меньше, чем максимум производной силы по координате  $z$ .

При дальнейшем сближении зондового датчика и образца зонд начинает испытывать отталкивание со стороны поверхности, и кантилевер изгибается в другую сторону (см. рис. 6.16.б). Наклон кривой  $\Delta Z = f(z)$  на этом участке определяется упругими свойствами образца и кантилевера. Если взаимодействие зонда и образца абсолютно упругое, то зависимость изгиба кантилевера от расстояния датчик-поверхность, регистрируемая на обратном ходе, совпадает с зависимостью, получаемой на прямом ходе. Для мягких (пластичных) образцов, таких как пленки органических материалов, биологические структуры и др., а также для образцов, на поверхности которых находятся адсорбированные слои различных материалов, кривые  $\Delta Z = f(z)$  имеют более сложный характер. В этом случае на вид зависимости существенное влияние оказывают эффекты капиллярности и пластичности. В качестве примера, на рис. 6.17. показаны кривые подвода-отвода для образца, содержащего на поверхности слой жидкости.

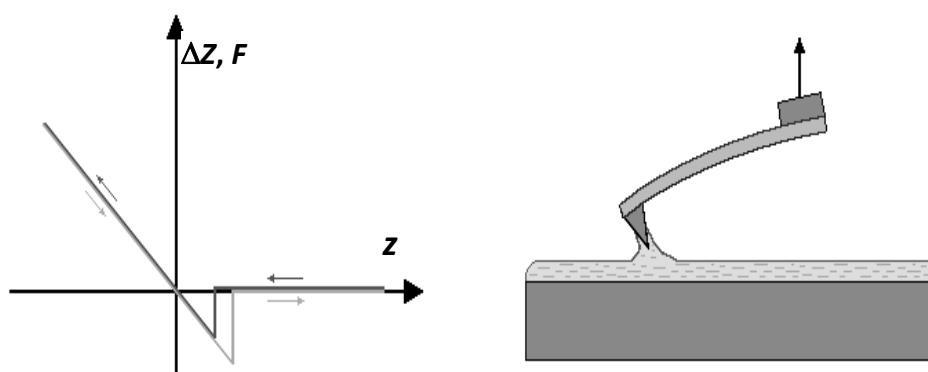


Рис.6.17. Схематическое изображение зависимости изгиба кантилевера от расстояния  $Z$  между зондовым датчиком и образцом, содержащим на поверхности адсорбированный слой жидкости

На данных зависимостях наблюдается гистерезис, связанный с эффектами капиллярности. При подводе зондового датчика к образцу происходит смачивание зонда жидкостью, содержащейся на поверхности образца. При этом на границе контакта зонда с жидкостью формируется мениск. На зонд, погруженный в жидкость, действует дополнительная сила поверхностного натяжения. Это приводит к тому, что при отводе зондового датчика точка отрыва кантилевера от поверхности такого образца смещается в область больших  $Z$ .

Таким образом, по виду зависимостей  $\Delta Z = f(z)$  можно судить о характере взаимодействия зонда с поверхностью, исследовать локальную жесткость в различных точках образца, изучать распределение сил адгезии на поверхности образца.

Недостаток контактных АСМ методик — непосредственное механическое взаимодействие зонда с поверхностью. Это часто приводит к поломке зондов и разрушению поверхности образцов в процессе сканирования. Кроме того, контактные методики практически не пригодны для исследования образцов, обладающих малой механической

жесткостью, таких как структуры на основе органических материалов и биологические объекты.

Для исследования таких образцов применяются *колебательные* АСМ методики, основанные на регистрации параметров взаимодействия колеблющегося кантилевера с поверхностью. Данные методики позволяют существенно уменьшить механическое воздействие зонда на поверхность в процессе сканирования. Кроме того, развитие колебательных методик существенно расширило арсенал возможностей АСМ по измерению различных свойств поверхности образцов.

#### 6.3.2.2. Бесконтактный режим колебаний кантилевера АСМ

В бесконтактном режиме, известном также как режим притяжения, расстояние между иглой и поверхностью образца составляет обычно величину 50-100 Å. На таком расстоянии электронные орбиты атомов иглы начинают взаимодействовать с электронными орбитами атомов образца.

Как видно из рис. 6.11, в области расстояний, соответствующих бесконтактному режиму работы АСМ, наклон кривой меньше, чем в области сил отталкивания. Поэтому в этом режиме кантилевер отклоняется значительно меньше, чем в контактном режиме. Необходимо использовать жесткий кантилевер, иначе игла будет притягиваться к образцу вплоть до появления силы отталкивания. Таким образом, в бесконтактном режиме работы используется очень чувствительная система регистрации отклонений кантилевера. В упругом кантилевере возбуждаются механические колебания с частотой, близкой его собственной механической резонансной частоте (обычно 200-300 кГц), с амплитудой у зонда порядка нескольких десятков ангстрем. При сканировании регистрируют изменения резонансной частоты или амплитуды колебаний. Чувствительность такой схемы регистрации сил притяжения обеспечивает вертикальное разрешение менее одного ангстрема, такое же как и в контактном режиме.

В бесконтактном режиме сила взаимодействия между иглой и поверхностью очень мала,  $\sim 10^{-12}$  Н. Это очевидное преимущество при работе с мягкими и эластичными материалами. Это также важно для изучения объектов, свойства которых могут изменяться при касании зондом поверхности образца в контактном режиме, в частности при исследовании полупроводниковых кристаллов и наноструктур.

В случае достаточно жестких образцов контактный и бесконтактный режимы работы АСМ позволяют получать практически одинаковые изображения поверхности.

Достоинства метода атомно-силовой микроскопии:

- Неразрушающий характер измерений
- Пространственное разрешение, близкое к атомарному
- Сравнительно небольшое число подготовительных операций
- Возможность регистрации рельефа как проводящих, так и диэлектрических материалов изображений.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1 - Горелик С. С., Расторгуев Л. Н., Скаков Ю. А. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. М.: Изд-во МИСИС, 2002.
- 2 - Избранные методы исследования в металловедении. Под ред. Г.-Й. Хунгера; Пер. с нем. М.: Metallurgia, 1985.
- 3 - Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. Я. С. Уманский, Ю. А. Скаков, А. Н. Иванов, Л. М. Расторгуев. М.: Metallurgia, 1982. 632 с.
- 4 - Быков Ю. А., Карпухин С. Д., Бойченко М. К. Чепцов В. О. Растровая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ. Аппаратура, принцип работы, применение. Учебное пособие, МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2003
- 5 - Д. Брандон, У. Каплан. Микроструктура материалов. Методы исследования. М.: Техносфера, 2006. 375 с.
- 6 - Иевлев В. М. Просвечивающая электронная микроскопия неорганических материалов. Воронеж: Воронеж. гос. техн. ун-т, 2003
- 7 - Рыков С. А. Сканирующая зондовая микроскопия полупроводниковых материалов и наноструктур. Под ред. А. Я. Шика. – СПб.: Наука, 2001. 52 с.
- 8 - Миронов В. Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. Нижний Новгород, 2004, 114 с.
- 9 - P. M. Williams, K. M. Shakesheff et al. – Blind reconstruction of scanning probe image data. J. Vac. Sci. Technol. В 14 (2) p. 1557-1562 (1996).
- 10 - М. Криштал, И. Ясников. Сканирующая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ. М.: Техносфера, 2009, 208 с.
- 11 - Д. Синдо, Т. Оикава. Аналитическая просвечивающая электронная микроскопия. М.: Техносфера, 2006, 256 с.
- 12 - К.Н. Эберхардт, Э.Р. Кларк. Микроскопические методы исследования материалов. М.: Техносфера, 2007, 376 с.
- 13 - Скотт. В, Лав Г. Количественный электронно-зондовый микроанализ. М.: Мир, 1986, 352с.
- 14 - И.И. Горшков. Физико-химические методы анализа. Электронно-микроскопический анализ. Учебное пособие. Санкт-Петербург: Изд. СПбГТУ. 2001. 54 с.
- 15 – В.Д. Андреева, Е.В. Новиков, И.К. Боричева, А.Б. Спешилова. Рентгенография и электронная микроскопия материалов. Учебное пособие. Санкт-Петербург: Изд. Политехнического университета. 2008. 180 с.
- 16 - В.Д. Андреева, Е.В. Новиков, И.К. Боричева, А.Б. Спешилова. Специальные методы рентгенографии и электронной микроскопического исследования материалов. Учебное пособие. Санкт-Петербург: Изд. Политехнического университета. 2008. 100 с.



## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	3
<b>1. ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ .....</b>	<b>4</b>
1.1. ПРИНЦИПЫ ЭЛЕКТРОННОЙ ОПТИКИ .....	4
1.2. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭЛЕКТРОНА С ВЕЩЕСТВОМ И МЕТОДЫ АНАЛИЗА ....	5
1.3. ЭЛЕКТРОННО-ОПТИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕКТРОННЫХ МИКРОСКОПОВ ...	6
<b>2. ПРОСВЕЧИВАЮЩАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ .....</b>	<b>7</b>
2.1. УСТРОЙСТВО ПРОСВЕЧИВАЮЩЕГО ЭЛЕКТРОННОГО МИКРОСКОПА (ПЭМ) .....	7
2.1.1. Электронная пушка .....	9
2.1.2. Линзовая система осветителя .....	10
2.1.3. Промежуточные и проекционные линзы .....	11
2.1.4. Держатели образцов .....	11
2.2. ДЕФЕКТЫ ИЗОБРАЖЕНИЯ .....	12
2.2.1. Аберрации .....	12
2.2.2. Дисторсия .....	13
2.2.3. Астигматизм .....	14
2.3. ВАКУУМНАЯ СИСТЕМА ЭЛЕКТРОННОГО МИКРОСКОПА .....	15
2.4. МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ ВАКУУМА .....	16
2.5. ФОРМИРОВАНИЕ ИЗОБРАЖЕНИЯ В ПРОСВЕЧИВАЮЩЕМ ЭЛЕКТРОННОМ МИКРОСКОПЕ .....	18
2.5.1. Изображение .....	18
2.5.2. Разрешение .....	19
2.6. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ОБЪЕКТОВ ДЛЯ ПРОСВЕЧИВАЮЩЕЙ МИКРОСКОПИИ...	20
2.6.1. Пластиковые реплики .....	20
2.6.1.1. Методы приготовления реплик .....	20
2.6.1.2. Оттенивание пластиковых реплик .....	21
2.6.2. Углеродные реплики .....	22
2.6.3. Экстракционные реплики .....	23
2.6.4. Оксидные и кварцевые реплики .....	24
2.7. ПРЯМОЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ – МЕТОД ФОЛЬГ .....	25
2.7.1. Способы утонения фольг .....	25
2.7.1.1. Химическая и электрохимическая полировки .....	26
2.7.1.2. Ионное травление .....	28
2.8. ФОРМИРОВАНИЕ ИЗОБРАЖЕНИЯ В ПЭМ .....	30
2.9. КОНТРАСТ НА ЭЛЕКТОРННО-МИКРОСКОПИЧЕСКИХ ИЗОБРАЖЕНИЯХ ФОЛЬГИ .....	31
2.9.1. Амплитудный контраст .....	32
2.9.1.1. Контраст плотности .....	32

2.9.1.2.	<i>Амплитудный контраст в изображении кристаллических объектов...</i>	33
2.9.1.3.	<i>Анализ дислокаций</i>	36
2.9.2.	Фазовый контраст	36
2.9.2.1.	<i>Контраст кристаллической решетки</i>	36
2.9.2.2.	<i>Контраст муара</i>	37
2.9.2.3.	<i>Контраст стенок доменов. Лоренцевская просвечивающая электронная микроскопия (ЛПЭМ)</i>	39
2.9.2.4.	<i>Линии Кикучи</i>	39
2.10	ЭЛЕМЕНТЫ ДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ДИФРАКЦИИ	42
2.10.1.	Эффекты толщины и изгиба – экстинкционные контуры	44
2.10.2.	Контраст на электронно-микроскопическом изображении кристаллов с дефектами	46
<b>3.</b>	<b>ЭЛЕКТРОНОГРАФИЯ</b>	48
3.1.	ОСНОВНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ДИФРАКЦИИ ЭЛЕКТРОНОВ	48
3.2.	ОБРАТНАЯ РЕШЕТКА. УСЛОВИЯ ДИФРАКЦИИ КОРОТКОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА КРИСТАЛЛЕ	49
3.3.	ОСНОВНАЯ ФОРМУЛА ЭЛЕКТРОНОГРАФИИ	50
3.4.	МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ТИПЫ ЭЛЕКТРОНОГРАММ	52
3.5.	ТОЧЕЧНЫЕ ЭЛЕКТРОН ОГРАММЫ, ИХ ПРИМЕНЕНИЕ	55
3.5.1.	Образование точечных электронограмм	55
3.5.2.	Индексирование точечных электронограмм	56
	<i>ПРИМЕР 1</i>	58
	<i>ПРИМЕР 2</i>	60
	<i>ПРИМЕР 3</i>	61
3.6.	ОСНОВНЫЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ЭЛЕКТРОНОГРАФИИ	62
3.7.	ГЛАВНЫЕ ДОСТОИНСТВА ПЭМ	64
<b>4.</b>	<b>СКАНИРУЮЩАЯ (РАСТРОВАЯ) ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ (РЭМ)</b>	65
4.1	ПРИНЦИП РАБОТЫ РАСТРОВОГО ЭЛЕКТРОННОГО МИКРОСКОПА	65
4.2	ВЗАИМДЕЙСТВИЕ ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА С ВЕЩЕСТВОМ	67
4.2.1	Отраженные (обратно рассеянные) электроны (BSE)	67
4.2.2	Вторичные электроны (SE)	68
4.2.3	Поглощенные электроны	68
4.3	УСТРОЙСТВО И РАБОТА РЭМ	69
4.3.1	Принцип действия РЭМ	69
4.3.2	Метод сканирования и качество изображения	71
4.3.3	Формирование изображения в РЭМ	73
4.3.3.1	<i>Регистрация вторичных электронов</i>	73
4.3.3.2	<i>Регистрация отраженных электронов</i>	74
4.3.3.3	<i>Регистрация поглощенных электронов</i>	77
4.3.4	Качество изображения и разрешающая способность	78

4.3.4.1	Линия сканирования и растр .....	79
4.3.4.2	Увеличение в РЭМ .....	80
4.3.4.3	Глубина фокуса .....	81
4.3.4.4	Разрешающая способность .....	82
4.3.5	Методы обработки сигнала .....	83
4.3.6	Подготовка объектов для исследований и особые требования к ним .....	88
4.4	МЕТОД ДИФРАКЦИИ ОТРАЖЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ (EBSD) .....	88
4.5	ТЕХНИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ РАСТРОВОГО ЭЛЕКТРОННОГО МИКРОСКОПА .....	91
<b>5.</b>	<b>МИКРОРЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ (ЭЛЕКТРОННО-ЗОНДОВЫЙ) ...</b>	<b>97</b>
5.1	ОБЩАЯ ИНФОРМАЦИЯ .....	97
5.2	РЕНТГЕНОВСКИЕ МИКРОАНАЛИЗАТОРЫ .....	100
5.2.1.	Спектрометр волновой дисперсии .....	101
5.2.2	Устройство и принцип работы СВД .....	101
5.2.3.	Энергетический дисперсионный спектрометр .....	105
5.3	УСТРОЙСТВО И РАБОТА РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНОГО МИКРОАНАЛИЗАТОРА .....	107
5.3.1	Режимы работы спектрометров для регистрации элементов .....	108
5.3.2	Технические возможности рентгеноспектрального микроанализа .....	110
5.4	ПРИНЦИПЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНОГО МИКРОАНАЛИЗА .....	112
5.5	ОТРАБОТКА МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ .....	114
<b>6</b>	<b>ЭЛЕКТРОННАЯ ЗОНДОВАЯ МИКРОСКОПИЯ</b> .....	<b>115</b>
6.1	ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О СКАНИРУЮЩИХ ЗОНДОВЫХ МИКРОСКОПАХ .....	115
6.1.1	Устройство и принцип работы СЗМ .....	116
6.1.2	Сканирующие элементы (сканеры) зондовых микроскопов .....	117
6.1.3	Типы сканирующих зондовых микроскопов. Историческая справка .....	119
6.2	СКАНИРУЮЩАЯ ТУННЕЛЬНАЯ МИКРОСКОПИЯ (СТМ) .....	120
6.2.1	Физические основы туннелирования .....	120
6.2.2	Зонды для сканирующих туннельных микроскопов .....	123
6.2.3	Технические возможности сканирующего туннельного микроскопа и требования к объектам исследования .....	124
6.3	АТОМНО-СИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ (АСМ) .....	127
6.3.1	6.3.1. Зондовые датчики атомно-силовых микроскопов .....	130
6.3.2	Контактная атомно-силовая микроскопия .....	132
6.3.2.1	<i>Зависимость силы от расстояния между зондовым датчиком и образцом</i> .....	133
6.3.2.2	<i>Бесконтактный режим колебаний кантилевера АСМ</i> .....	135
	Библиографический список .....	136